FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

146. BAND

DRITTES HEFT

MIT 1 ABBILDUNG IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1955

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Band 146 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 3

Originalabhandlungen.

Seite

Gopala Rao, G., G. Aravamudan und **N. C. Venkatamma,** Estimation of Ferric Salts through Photochemical Reduction with Oxalic and Lactic Acids 161

Gopala Rao, G., und **H. Sanke Gowda,** Vanadametric Estimation of Hypophosphite and Phosphite. Silver salt Catalysis 167

Geyer, R., Sulfattitration mit Bariumchlorid und Adsorptionsindicator . . 174

Stoltenberg, H., Chromatographische Bestimmung kleiner Mengen o-Kresol in Kresolgemischen 181

Groebel, W., und **E. Schneider,** Komplexometrische Bestimmung von Pyramidon (Dimethylamino-phenyldimethylpyrazolon) in pharmazeutischen Zubereitungen 191

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (South India).

Estimation of Ferric Salts through Photochemical Reduction with Oxalic and Lactic Acids.

By

G. Gopala Rao, G. Aravamudan and N. C. Venkatamma.

(Eingegangen am 23. Februar 1955.)

Ultra-violet light and visible light accelerate many photochemical reactions, which either do not take place in the dark or take place only slowly. Photochemistry is to-day a very vast subject in its theoretical and applied ramifications. In spite of the great advances made in understanding the mechanism of photochemical processes and the numerous reactions studied, chemists have been rather slow to appreciate the use of the catalytic chemical action of light as an important tool in analytical chemistry. There are only a few instances, where photochemical reactions have been employed for purposes of qualitative detection. Velculescu[17] developed a sensitive test for the detection of silver making use of the photochemical decomposition of silver bromide. Feigl[6] and co-workers detect organic nitroso compounds through their reaction with prussic salts in ultra-violet light. When a filter paper soaked in a solution of $Na_3Fe(CN)_5 \cdot H_2O$ or $Na_3Fe(CN)_5 \cdot NH_3$, on treatment with an alcoholic solution of a nitroso compound give an intense violet or green colour, in ultra-violet light. When afilter paper soaked in a solution of lead tetra alkyl or nickel carbonyl was exposed to ultra-violet light, the metal compound decomposes, even when present in traces. After exposure Steiger[16] detected the lead by the sensitive dithizone reaction and the nickel through its reaction with dimethyl glyoxime. Aloy[3] found that the alkaloid strychnine gives a violet colour when exposed with uranyl acetate in concentrated sulphuric acid medium to ultra-violet light; under the same conditions codeine and morphine give a blue colour. A few other reactions of qualitative nature are listed by Feigl[7].

The photochemical reactions investigated for quantitative analytical purposes are quite few. Martini and Bonsignore[15] determined ascorbic acid in plant extracts through its reaction with methylene blue in light. This reaction has been investigated by many others in recent years. Gopala Rao and co-workers have made a planned use of the photochemical action of light in quantitative chemical analysis. Gopala Rao and Ramacharlu[10] have estimated mercuric chloride through its photochemical reaction with sodium oxalate sensitized by traces of uranyl or

ferric salts. The reaction between mercuric chloride and sodium oxalate in aqueous solutions takes place very slowly in sunlight. But the reaction is markedly accelerated by traces of uranyl salts or ferric salts resulting in the copius precipitation of mercurous chloride. The mercurous chloride can be estimated iodometrically. Gopala Rao and Ramacharlu have investigated the reaction in detail from the analytical aspect and have prescribed conditions under which this photochemical reaction goes to quantitative completion in sunlight, ultra-violet light or light from a 1000 watt tungsten filament lamp. Gopala Rao and Madhusudhana Rao[9] have found that ferric sulphate in aqueous solution is quantitatively reduced by oxalic acid on exposure to sunlight for 10 to 30 min depending upon the intensity of the light. The resulting ferrous salt was estimated by titration with standard sodium vanadate solution. As this photochemical reduction method of ferric salt is very promising in view of its simplicity and ease of operation it is considered desirable to carry out a detailed investigation under widely varied conditions. We have also studied the photochemical reduction of ferric salt with lactic acid instead of oxalic acid.

Photoreduction of Ferric Sulphate with Oxalic Acid.

Eder[5] observed that sunlight causes the reduction of ferric salts in the presence of oxalic, citric and tartaric acids. Lemoine[13] made a study of the photolysis of ferric oxalate. Kornfeld and Mencke[12] reported that the rate of reduction of ferric chloride by oxalic acid is independent of the concentrations of both the reactants, but that ferrous chloride retarded the reaction. Allmand and Webb[1], Allmand and Young[2], Livingstone[14] and Kornfeld[11] studied the photolysis of potassium ferrioxalate with respect to the quantum yield, temperature coefficient and other factors.

Experimental.

1. A *0.0552 N solution of ferric alum* was prepared by weighing the required quantity of the "A. R. Merck" salt and dissolving in water with the aid of concentrated A. R. sulphuric acid, which was added in a quantity enough to keep the solution 1.5 N with respect to the acid. This solution was standardised by reduction in Jones reductor and subsequent titration with a standard solution of sodium vanadate, using diphenylamine or diphenylbenzidine or diphenylamine sulphonate as indicator, after adding 10 ml. of syrupy phosphoric acid. Using these indicators the titration of ferrous salt with sodium vanadate is carried out in a medium which is adjusted to be about 0.5 N to 1.0 N in sulphuric acid. The end point is somewhat sluggish, but can be made to appear sharply if a small quantity of oxalic acid is added.

2. A *0.2292 N oxalic acid solution* was prepared using "A. R. Merck" oxalic acid.

3. An approximately *4.0 N. sulphuric acid* was prepared from "Merck A. R." sulphuric acid.

In the following experiments, a measured volume of the ferric sulphate solution was taken in a quartz beaker, a known excess of the oxalic acid solution and sul-

phuric acid solution were added and then exposed to ultra-violet light covering the beaker with a quartz lid. The source of ultra-violet light used in the experiments was a HERAEUS quartz mercury vapour lamp operated on a 220 volts D. C. mains at 4 amperes. The quartz beaker was kept under the arc, such that the level of the liquid was 6″ below the arc. After exposure for the required time, the solution was treated with about 10 ml. of syrupy phosphoric acid and titrated with the standard vanadate solution, to determine the ferrous salt formed. Dichromate cannot be employed for this estimation, because of the interference of the unreacted oxalic acid. The reaction between ferrous salt and dichromate induces the reaction between oxalic acid and dichromate.

The results in the table 1 show that the sulphuric acid concentration can be varied within wide limits without affecting the speed of the reaction.

In the following experiments the effect of varying the concentration of ferric alum was studied (table 2).

Table 1.

5 ml. of 0.0552 N Fe^{3+} solution + 5 ml. of 0.2292 N oxalic acid solution + x ml. of 4 N sulphuric acid — diluted to 50 ml.

Overall concentration of sulphuric acid	Minimum time taken for complete reduction in minutes
0.4 N	35
0.8 N	35
1.2 N	35
1.6 N	35

Table 2.

x ml. of 0.0552 N Fe^{3+} solution + x ml. of 0.2292 N oxalic acid solution + 15 ml. of 4 N sulphuric acid — diluted to 50 ml.

Amount of ferric alum in milligram equivalents	Minimum time required for complete reduction in minutes
0.2760	35
0.4140	45
0.5520	55
0.6900	65
0.8282	80

From the above it is evident that as the concentration of ferric alum increases the minimum time required for its complete reduction increases. The results in the following table 3 show that the amount of ferrous iron found corresponds accurately to the ferric iron taken provided sufficient time is given for the reaction to reach completion.

Table 3.

x ml. of ferric alum solution + x ml. of oxalic acid solution + 15 ml. of 4 N sulphuric acid — diluted to 50 ml.

Amount of ferric iron taken, mg. eqt.	Amount of ferrous iron found after exposure of:	
	90 minutes, mg. eqt.	120 minutes, mg. eqt.
0.2760	0.2764	0.2764
0.4140	0.4141	0.4141
0.5520	0.5526	0.5526
0.6900	0.6898	0.6898
0.8282	0.8284	0.8284

Experiments conducted under the light of a 1000 watt tungsten filament lamp yielded similar results, except that the minimum time required for complete reduction is two hours.

It was also noticed by us that even if the time of exposure to ultraviolet light was increased to 4 hours the amount of ferrous iron found remained unchanged. From this it follows that the ferrous iron is quite stable to atmospheric oxygen under the conditions of our experiments.

Photoreduction with Lactic Acid.

Benrath, Hess and Obladen[4] employed the photochemical reduction of ferric chloride by lactic acid in methyl alcoholic solution for actinometric purposes. Ghosh and Purkayastha[8] have studied the photoreduction of ferric chloride by lactic acid in hydrochloric acid medium under monochromatic illumination. The quantum yield was found to increase with decreasing wavelength, the values being 0.42, 0.52 and 0.80 respectively for the 4880, 4480 and 3990 Å of wavelength respectively. They also made the interesting observation that the reaction was unaffected by change in acid concentration provided the hydrochloric acid concentration does not fall below 0.05 N.

Experimental.

In this investigation, we have studied the reduction of ferric sulphate with lactic acid, in the light from a 100 watt tungsten filament lamp and also in sunlight, from the analytical standpoint. It was observed that an increase in the sulphuric acid concentration decreases the speed of the reduction of ferric sulphate by lactic acid. The exposed solution was titrated with a standard solution of sodium vanadate and not with a standard solution of dichromate, because the unreacted lactic acid interferes in the titration of ferrous iron by dichromate. The following experiments (table 4) were conducted in sunlight.

Table 4.

10 ml. of ferric alum solution (in 1.25 N sulphuric acid) + 10 ml. of 2 M lactic acid solution + 15 ml. of 4 N sulphuric acid made upto 50 ml. in a quartz beaker. Amount of ferric alum taken = 0.552 mg. eqt.

Duration of exposure to sunlight in minutes	Amount of ferric alum reduced in mg. eqt.
60	0.1976
120	0.3030
180	0.3989
240	0.5050
300	0.5520
360	0.5521

It is evident from the above results that at the concentration of sulphuric acid employed (1.45 N) the complete reduction of ferric alum occurs in about 5 hours exposure to sunlight. This is in marked contrast with the results obtained using oxalic acid as the reducing agent, when 10 to

30 minutes exposure was found to produce complete reduction. The following experiments (table 5) were conducted at a lower (0.25 N) sulphuric acid concentration.

Table 5.

10 ml. of ferric alum solution (which was 1.25 N with respect to sulphuric acid) + 10 ml. of lactic acid — diluted to 50 ml. Amount of ferric alum taken = 0.552 mg. eqt.

Duration of exposure to sunlight in minutes	Amount of ferric alum reduced in mg. eqt.
30	0.5183
60	0.5520
90	0.5524

From the above results, it is seen that when the concentration of sulphuric acid is kept at 0.25 N the reduction is completed in 60 minutes. In the following experiments (table 6) the effect of varying the concentration of lactic acid was studied.

Table 6.

10 ml. of 0.0552 N ferric alum solution (which is 1.25 N with respect to sulphuric acid) + x ml. of lactic acid solution — diluted to 50 ml. Amount of ferric alum taken = 0.552 mg. eqt.

Duration of exposure to sunlight in minutes	Overall conc. of lactic acid, molar.	Amount of ferric alum reduced in mg. eqt.
30	0.1	0.2556
	0.2	0.4513
	0.4	0.5183
	0.8	0.5520
60	0.1	0.4294
	0,2	0.5520
	0.4	0.5520
	0.8	0.5520
90	0.1	0.4984
	0.2	0.5520
120	0.1	0.5520

It is obvious from the above results that the photoreduction is speeded up by increasing the concentration of lactic acid, although such an increase would have also increased the H^+ ion concentration of the mixture. However, it is found that by using sodium lactate in the place of lactic acid and keeping the reaction medium nearly neutral, increasing the concentration of sodium lactate beyond 0.4 M (for ferric concentration of 0.01104) had very little effect. The reduction has been found to be completed in 30 minutes exposure to bright sunlight. It was also found that the reaction in a quartz beaker was nearly the same as that in a pyrex beaker.

Experiments conducted in the light from a 1000 watt tungsten filament lamp have shown that the reduction is not rapid enough to be of any use for the quantitative estimation of ferric iron.

Summary.

1. The photochemical reduction of ferric sulphate in sunlight by oxalic and lactic acids has been studied with a view to its analytical application. Conditions have been developed under which ferric sulphate is reduced quantitatively to the ferrous state, so that it can be estimated accurately by titration with a standard solution of sodium vanadate.

2. The rate of photoreduction of ferric salt with oxalic acid is not very much influenced by variation of the concentration of sulphuric acid in the medium from 0.4 N to 1.6 N. Whereas, the speed of the photochemical reaction of ferric salts with lactic acid is greatly retarded by an increase in the sulphuric acid concentration. The results indicate that the photochemical reaction in either case is due to the formation of ferric complexes with the organic acid. The photochemically active ferri-oxalate complex or complexes appear to be stable in acid medium while the corresponding lactic acid complex appears to be stable in neutral or weak acid solution and to undergo appreciable dissociation with increasing acidity.

References.

[1] Allmand, A. J., and W. W. Webb: J. chem. Soc. (London) **31**, 1518 (1929). — [2] Allmand, A. J., and K. W. Young: J. chem. Soc. (London) **33**, 3079 (1931). — [3] Aloy, J.: Bull. Soc. chim. France **39**, 792 (1926). — [4] Benrath, A., A., F. Hess u. Obladen: Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. **22**, 47 (1922). — [5] Eder, J. M.: S.-B. Akad. Wiss. Wien **132**, 606. — [6] Feigl, F.: Spot Tests, p. 132. New York: Elsevier Publishing Co. 1946. — [7] Feigl, F.: Chemistry of Specific, Sensitive and Selective Reactions. New York: Academic Press, Inc. 1950. — [8] Ghosh, J. C., and R. Purkayastha: J. Indian chem. Soc. **6**, 827 (1929). — [9] Gopala Rao, G., and V. Madhusudhana Rao: Current Sci. **13**, 317 (1944). — Proc. Nat. Inst. Sci., India **12**, 217 (1946). — [10] Gopala Rao, G., and P. T. Ramacharlu: Proc. Nat. Inst. Sci., India **8**, 383 (1942); **9**, 66 (1943). — [11] Kornfeld, G.: J. physic. Chem. **44**, 949 (1940). — [12] Kornfeld, G., u. E. Mencke: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34**, 598 (1928). — [13] Lemoine, G.: C. R. Acad. France (Paris) **118**, 525 (1894). — [14] Livingstone, R.: J. physic. Chem. **44**, 601 (1940). — [15] Martini, E., and A. Bonsignore: Bull. Soc. Ital. biol. sper. **9**, 388 (1934). — [16] Steiger, R. E.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **22**, 22 (1937). — [17] Velculescu, A. J.: Z. analyt. Chem. **90**, 111 (1932).

Prof. Dr. G. Gopala Rao, D. Sc., Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (South India).

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (South India).

Vanadametric Estimation of Hypophosphite and Phosphite.

Silver salt catalysis.

By
G. Gopala Rao and H. Sanke Gowda.

(Eingegangen am 23. Februar 1955.)

Estimation of Hypophosphite.

Hypophosphorous acid is generally regarded as a powerful reducing agent in both acid and basic solutions. In acid solution the reaction

$$H_2O + H_3PO_2 = H_3PO_3 + 2H^+ + 2e$$

has a standard potential of E = 0.50 and in basic solution the reaction

$$3OH^- + H_2PO_2^- = HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e$$

has a standard potential of $E_0 = 1.57$. From these values one can no doubt see that potentially hypophosphorous acid is a very powerful reducing agent. But in practice one finds that hypophosphite reacts with many oxidants slowly. For instance, potassium permanganate reacts only slowly in the cold with hypophosphite. Several procedures recommended boiling hypophosphite with excess of potassium permanganate to secure complete oxidation. Kolthoff[7] emphasizes that such methods are liable to serious errors due to the autodecomposition of the permanganate at the boiling temperature. Hence Kolthoff recommended carrying out the reaction with permanganate in the cold for 24 hours. Köszegi[6] stated that the Kolthoff method gives errors ranging from 1 to 4%. Pound[13] observed that the oxidation of hypophosphite with potassium permanganate in the cold does not exceed 96% even after several days. A small amount of potassium bromide has been found to exert a marked catalytic effect on the reaction. The oxidation is said to be completed in 2 to 3 hours at room temperature, when 0.1 ml. of 1 M potassium bromide was added to 5 ml. of 0.1 N hypophosphite solution. Schwicker[18] found that a small quantity of ammonium molybdate also catalyses the reaction.

Bromine oxidises hypophosphorous acid in acid solution at a slow speed. Rupp and Kroll[17] proposed estimating hypophosphite by treating with a mixture of bromate-bromide in acid solution for an hour. Kolthoff[8] states that the method gives results which are 1.5 to 2% too low, and recommends a reaction time of 3 hours.

Nitric acid oxidises hypophosphite only with difficulty. Repeated evaporation with nitric acid is required to bring about the complete oxidation of hypophosphite. If the nitric acid contains nitric oxide and nitrogen dioxide, the reaction is accelerated according to Rozenkrants[15]. The oxidation with bromine in acid solution also proceeds slowly at room temperature and requires several hours for completion. The iodimetric method for the estimation of hypophosphite has been studied by numerous investigators, Rupp and Finck[16] and others. Hypophosphorous acid is oxidised by iodine in an acid medium to phosphorous acid and to phosphate in a neutral or slightly alkaline medium. Both the reactions proceed slowly.

We have now studied the reaction between vanadic acid and hypophosphorus acid from the analytical aspect. Preliminary experiments have

Table 1. Amount of hypophosphite taken = 0.0901 millimols.

Time of heating in minutes	Millimols of hypophosphite reacted without catalyst	Millimols of hypophosphite reacted with silver sulphate catalyst
5	0.0401	0.0790
10	0.0445	0.0885
15	0.0462	0.0892
20	0.0490	0.0901
30	0.0523	0.0901
40	0.0590	0.0901
60	0.0673	0.0901
90	0.0734	0.0901
120	0.0829	0.0901

shown that the reaction is slow even at the temperature of the boiling water bath. Hence several catalysts were tried of which silver sulphate is found to be very effective in accelerating the speed of the reaction. The silver sulphate must be free from all traces of nitric acid. In the following experiments, 10 ml. of 0.01 M hypophosphite solution is mixed with 20.0 ml. of 0.05 N sodium vanadate solution, 10 ml. of concentrated sulphuric acid and 2 ml. of 5% silver sulphate solution in concentrated sulphuric acid. The mixture is diluted to 50 ml. and heated on boiling water bath for varying times, cooled and titrated with 0.05 N Mohr's salt solution, using N-phenyl anthranilic acid as an inside indicator, to determine the unreacted sodium vanadate. From the amount of sodium vanadate reacted, the amount of hypophosphite taken is calculated, assuming that hypophosphite is oxidised to phosphate. Controlled experiments have also been performed in which sodium vanadate alone is heated with silver sulphate and sulphuric acid. Such control experiments have shown that an amount of vanadate corresponding to 0.02 to 0.05 ml. of 0.05 N solution is destroyed during 30 to 60 minutes heating. The results in table 1 show the catalytic action of silver sulphate.

From the above, it is seen that the oxidation of hypophosphite to phosphate by vanadate is complete in 20 minutes in the presence of the catalyst, silver sulphate: whereas, in the absence of the catalyst the reaction is not completed even after two hours of heating on the boiling water bath.

In the experiments in table 2 the effect of varying the sulphuric acid concentration was studied.

Table 2.

20.0 ml. of 0.05 N sodium vanadate solution + x ml. of concentrated sulphuric acid (sp. gr. 1.84) + 10 ml. of 0.01 M hypophosphite solution + 2.0 ml. of 5% silver sulphate solution — water to make up the volume of 50 ml. — heated on the boiling water bath for varying times. Amount of hypophosphite taken — 0.1135 millimols.

Approximate conc. of sulphuric acid N	Millimols of hypophosphite reacted				
	15 minutes	20 minutes	30 minutes	45 minutes	60 minutes
2.0	—	0.1071	0.1076	0.1076	0.1076
4.0	—	0.1097	0.1104	0.1104	0.1109
6.5	—	0.1119	0.1119	0.1130	0.1130
8.5	0.1119	0.1130	0.1130	0.1130	0.1130
12.0	0.1125	0.1130	0.1130	11.030	0.1130

The results show that the speed of there action increases with increasing concentration of the sulphuric acid.

The effect of varying the concentration of silver sulphate was then studied, keeping all other concentrations constant. The results recorded in table 3 show that the speed of the reaction increases with increasing concentration of the catalyst.

Table 3.

20.0 ml. of 0.05 N sodium vanadate solution + 10 ml. of. conc. sulphuric acid (sp. gr. 1.84) + 10 ml. of 0.01 M hypophosphite solution + x ml. of 5% silver sulphate solution + water to make up the volume of 50 ml. — heated on a boiling water bath for varying times. — Amount of hypophosphite taken 0.1135 millimols.

Volume of silver sulphate solution (5% solution), ml.	Millimols of hypophosphite reacted				
	15 minutes	20 minutes	30 minutes	45 minutes	60 minutes
0.5	—	0.1028	0.1092	0.1119	0.1125
1.0	—	0.1104	0.1125	0.1125	0.1130
1.5	—	0.1125	0.1130	0.1130	0.1130
2.0	0.1119	0.1130	0.1130	0.1130	0.1130
3.0	0.1125	0.1130	0.1130	0.1130	0.1130

A large number of determinations of hypophosphite have been carried out under the optimum concentration of acid and catalyst. A selection of typical results given in table 4 show that the vanadametric method gives results which agree closely with the results given by the iodometric method of Wolf and Jung[20].

Estimation of Phosphite.

The oxidation of phosphorous acid to phosphoric acid by iodine does not take place in acid medium, while that of hypophosphorous acid to phosphorous acid occurs under such conditions. Wolf and Jung[20] stated that phosphorous acid is oxidised to phosphoric acid by excess of iodine in bicarbonate medium. The reaction takes an hour for completion. Raquet and Pinte[14] found that iodine oxidises hypophosphorous acid only to phosphorous acid in acid medium, while the oxidation proceeds to phosphoric acid stage in a medium containing borax. Kamecki[5] also found that the oxidation of phosphorous acid to phosphoric acid by iodine takes place only very slowly in 1 to 4 N sulphuric acid.

Table 4.

Millimols of hypophosphite found by	
Iodometric method	Vanadate method
0.1220	0.1215
0.0610	0.0611
0.1160	0.1162
0.1068	0.1060
0.0966	0.0964
0.0854	0.0852
0.1129	0.1130
0.0509	0.0509
0.1098	0.1097
0.0900	0.0901

According to Moerck[11] and also Wingler[19], phosphorous acid is also oxidised to phosphoric acid quantitatively by bromine. Manchot and Steinhäuser[9] found that the reaction with excess of bromine is completed in five minutes in a bicarbonate medium. Kolthoff employed hypobromite in the place of bromine.

We have now found that vanadic acid reacts with phosphorous acid only very slowly in the cold even in the presence of silver catalyst. At the boiling water bath temperature, the reaction takes place slowly in

Table 5.

20 ml. of sodium vanadate solution + 5 ml. of 10 N sulphuric acid — 10.0 ml. of 5% silver sulphate solution (in 3 N sulphuric acid) + 10 ml. of 0.02 M phosphite solution — diluted to 50 ml. and heated on a water bath for varying times.

Amount of phosphite taken = 0.1949 millimols.

Time of heating minutes	Millimols of phosphite found	
	without catalyst	with silver sulphate catalyst
5	0.0011	0.1326
10	0.0033	0.1802
15	0.0044	0.1901
20	0.0066	0.1945
30	0.0088	0.1945
45	0.0166	0.1945
60	0.0210	0.1945
90	0.0343	0.1945
120	0.0829	0.1945

the absence of the catalyst and rapidly in the presence of the catalyst. The results of table 5 show the profound catalytic influence of the silver catalyst on the reaction speed.

From the above, it is seen that the oxidation of phosphite to phosphate is complete in 20 minutes in the presence of the catalyst, whereas it is not complete even in two hours without the catalyst.

The results in table 6 indicate the influence of varying the concentration of sulphuric acid.

Table 6.

20 ml. of 0.05 N sodium vanadate solution + x ml. of 10 N sulphuric acid + 10 ml. of 1% silver sulphate solution + 10 ml. of 0.02 M phosphite solution — diluted to 50 ml. and heated on a boiling water bath for varying times.
Amount of phosphite taken = 0.1949 millimols.

Concentration of sulphuric acid N	Millimols of phosphite found by vanadate method in				
	10 minutes	15 minutes	20 minutes	30 minutes	45 minutes
0.85	—	—	0.1923	0.1945	0.1945
1.05	—	—	0.1923	0.1945	0.1945
1.25	—	—	0.1945	0.1945	0.1945
1.45	—	—	0.1945	0.1945	0.1945
1.65	—	—	0.1945	0.1945	0.1945
2.25	—	—	0.1945	0.1945	0.1945
2.65	—	0.1901	0.1945	0.1945	0.1945
4.00	—	0.1912	0.1945	0.1945	0.1945
7.20	0.1912	0.1945	0.1945	0.1945	0.1945

Increase in acid concentration increases the speed only upto 1.25 N sulphuric acid, beyond which there is neither an acceleration nor a retardation.

Our experiments have also shown that the speed of the reaction is increased by increasing the concentration of the catalyst. A large number of determinations of phosphite have been made under the optimum concentrations of acid and catalyst. The results in table 7 show that the vanadametric method gives results which are in good agreement with those obtained by the iodometric method of Wolf and Jung[20].

Table 7. 20 ml. of sodium vanadate solution + 5 ml. of 10 N sulphuric acid + 10 ml. of 1% silver sulphate solution (in 3 N sulphuric acid) + 10 ml. of 0.02 M phosphite — diluted to 50 ml. and heated on a boiling water bath for 20 minutes.

Millimols of phosphite found by		Millimols of phosphite found by	
Iodometric method	Vanadate method	Iodometric method	Vanadate method
0.1946	0.1945	0.0391	0.0387
0.0593	0.0585	0.1831	0.1826
0.1266	0.1264	0.0915	0.0912
0.0973	0.0973	0.1750	0.1746
0.1167	0.1161	0.0778	0.0774

Discussion.

Mitchell[10] studied the kinetics of the reaction between hypophosphorous acid and iodine. Griffith and McKoewen[1] studied the kinetics of the reaction with bromine. Griffith, McKoewen and Taylor[3] made a further study of the kinetics of the oxidation of hypophosphorous acid and hypophosphites with iodine. Mitchell stated that there is an equilibrium

$$H_3PO_2 \text{ (normal)} \rightleftharpoons H_3PO_2 \text{ (active)}.$$

Nylen[12] stated that this reaction is catalysed by H^- ion and is also subject to general acid catalysis. The work of Griffith, McKoewen and Taylor confirmed this idea. They state that there is no detectable reaction with the normal form of H_3PO_2 (pentavalent P) while the active form (tervalent P) reacts readily, the reaction being accompanied by reversal to the normal form. They however, state the hypophosphite ion can react directly with iodine, while it can also react via the active form.

Hayword and Yost[4] have studied the kinetics of the oxidation of hypophosphorous acid with iodate. The rate equation has been given by them as

$$-d\,[IO_3^-]/dt = K[H^+]\,[H_3PO_2]/(1 + K_2[H^+])\,K_3[IO_3^-].$$

It is stated that this is in agreement with the already accepted view that the rate determining step is the conversion of an inactive form of hypophosphorous acid to an active form of hypophosphorous acid, although they believe that the active form of hypophosphorous acid contains a monovalent P atom.

The kinetics of the reaction between iodine and phosphorous acid or phosphite ion has been investigated by Griffith and McKoewen[2], Mitchell[10] and Nylen[12]. Mitchell concluded from his studies that like hypophosphorous acid, phosphorous acid also exists in two tautomeric forms whose reciprocal transformations are catalysed by H^+. In solutions with sufficiently high values of (H^-) the reaction with I_2 takes place entirely via,

$$\underset{\text{(normal form)}}{H_3PO_3} \overset{\overset{H^+}{\rightharpoonup}}{\underset{H^+}{\leftharpoondown}} \underset{\text{(active form)}}{H_3PO_3} \xrightarrow{I_3^- + H_2O} H_3PO_4 + 2H^+ + 2I^-.$$

Nylen believed that in weakly acid media the reaction is one between HPO_3^{-2} and iodine; both I_2 and I_3^- react with HPO_3^{-2}, the specific rate of the former being about a thousand times that of the latter. He decided that the reaction catalysed by H^+ ion is not subject to general acid catalysis. Griffith and McKoewen while confirming in general the findings of Mitchell and Nylen state that the reaction catalysed by H^+ ions is also catalysed by acids in general. They are in agreement with Nylen that for the reaction retarded by H^+, the reacting entities are

the HPO_3^{-2} and (mainly) the I_2 molecule, but consider that NYLENS value of the much slower reaction between HPO_3^{-2} and the I_3^- is an overestimate and in fact are doubtful whether this reaction is fast enough to be decisive at all. The active form of phosphorous acid is assumed to be the one containing a tervalent phosphorous atom.

Our experiments on the oxidation of hypophosphorous acid and phosphorous acid by vanadate lend support to the theory that these acids exhibit tautomerism. In our opinion the transformation of the normal to the active form is not only catalysed by the H^+ ions and acids but also by the silver sulphate. The silver sulphate also reacts readily with hypophosphorous and phosphorous acids getting itself reduced to metallic silver. The metallic silver is then oxidised back to silver sulphate by vanadic acid.

Summary.

1. New methods have been developed for the estimation of hypophosphorous (A) and phosphorous acids (B). These methods consist in allowing a measured volume of (A) or (B) to react with excess of a standard solution of vanadate at the boiling water bath temperature for about fifteen minutes in the presence of silver sulphate as catalyst and the appropriate concentration of sulphuric acid. The mixture is cooled and then titrated with a standard solution of MOHRS salt to determine the unreacted vanadate.

2. A mechanism has been suggested for the catalysis by silver sulphate.

References.

[1] GRIFFITH, R. O., and A. MCKOEWEN: Trans. Faraday Soc. **30**, 530 (1934). — [2] GRIFFITH, R. O., and MCKOEWEN: Trans. Faraday Soc. **36**, 766 (1940). — [3] GRIFFITH, R. O., A. MCKOEWEN and R. TAYLOR: Trans. Faraday Soc. **36**, 752 (1940). — [4] HAYWORD, P., and D. M. YOST: J. Amer. chem. Soc. **71**, 915 (1949). — [5] KAMECKI, J.: Roczniki Chem. (Warszawa) **16**, 199 (1936). — [6] KÖSZEGI, D.: Z. analyt. Chem. **70**, 347 (1927). — [7] KOLTHOFF, I. M.: Z. analyt. Chem. **69**, 36 (1926). — [8] KOLTHOFF, I. M.: Pharmac. Weekbl. **53**, 913 (1916). — [9] MANCHOT, W., u. F. STEINHÄUSER: Z. anorg. allg. Chem. **138**, 304 (1924); cf. Z. analyt. Chem. **66**, 177 (1925). — [10] MITCHELL, A. D.: J. chem. Soc. (London) **117**, 1322 (1920); **119**, 1266 (1921); **121**, 1624 (1922). — [11] MOERCK, F.: Chem. Zbl. **1889**, II, 553. — [12] NYLEN, P.: Z. anorg. allg. Chem. **231**, 385 (1937). — [13] POUND, J. R.: J. chem. Soc. (London) **1942**, 307. — [14] RAQUET, D., et P. PINTE: J. Pharmac. Chim. **18**, 5 (1933); cf. Z. analyt. Chem. **97**, 273 (1934). — [15] ROZENKRANTS, I. S.: J. chim. Ind. (USSR) **15**, 11, 30 (1938). — [16] RUPP, E., u. A. FINCK: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **240**, 665 (1902). — [17] RUPP, E., u. A. KROLL: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **249**, 493 (1911); cf. Z. analyt. Chem. **55**, 310 (1916). — [18] SCHWICKER, A.: Z. analyt. Chem. **110**, 161 (1937). — [19] WINGLER, A.: Z. analyt. Chem. **62**, 335 (1923). — [20] WOLF, L., u. W. JUNG: Z. anorg. allg. Chem. **201**, 337 (1931); cf. Z. analyt. Chem. **97**, 275 (1934).

Prof. Dr. G. GOPALA RAO, D. Sc., Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (South India).

Aus dem anorganisch-chemischen Institut der Bergakademie Freiberg Sa.
(Direktor: Prof. Dr. A. Lissner).

Sulfattitration mit Bariumchlorid und Adsorptionsindicator.

Von
R. Geyer.

(Eingegangen am 26. Februar 1955.)

Obwohl die ausgeprägt sorptiven Eigenschaften von ausgefälltem Bariumsulfat schon lange bekannt sind, wurden erstmalig in der kürzlich veröffentlichten Arbeit von J. S. Fritz u. M. Q. Freeland[1] zwei Farbstoffe beschrieben, die als Adsorptionsindicatoren für die Reaktion

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4$$

geeignet sind. — Unabhängig von dieser Veröffentlichung waren mit einem der darin angegebenen Indicatoren, dem alizarinsulfonsauren Natrium, auch hier eine große Zahl von Versuchen durchgeführt worden, aus denen sich ebenfalls dessen Eignung zur Endpunktsindizierung bei der Sulfattitration herausstellte. Die Beobachtungen stimmen weitgehend mit denen obiger Autoren überein; Einzelheiten in der Durchführung sind jedoch abweichend. Dies und eine mannigfaltigere Auswahl an Beispielen als in jener Arbeit geben Veranlassung, auch die hier durchgeführten Untersuchungen mitzuteilen.

Grundlagen.

Die Suche nach einem Adsorptionsindicator für die Sulfattitration erfolgte von zwei Richtungen aus; es wurden: 1. Farbstoffindicatoren bei verschiedenen Wasserstoff-Ionenkonzentrationen geprüft, 2. Dispersitätsgrad bzw. Oberflächenbeschaffenheit von $BaSO_4$ zu beeinflussen versucht.

Von den zahlreichen untersuchten Farbstoffen war nur das alizarinsulfonsaure Natrium im p_H-Bereich 3,0—3,6 brauchbar. Als Dispersionsmittel mußte Wasser gemischt mit organischen Lösungsmitteln, wie Aceton, Methyl- oder Äthylalkohol im Verhältnis 1:1 verwendet werden. Bei günstig gewählten Sulfatkonzentrationen lag das $BaSO_4$ nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes im wesentlichen noch in Solform vor, so daß der Farbumschlag wie in einer einheitlichen Phase beobachtet werden konnte. Auch bei wiederholtem Über- und Zurücktitrieren ließ sich der Umschlagspunkt mehrere Male ohne Koagulation herbeiführen. — Mit Glycerin, ferner hochmolekularen Stoffen, wie Stärke, Gelatine,

Agar-Agar u. a., die ebenfalls zu einem $BaSO_4$-Sol führen, blieb der Farbumschlag aus.

Große Mengen an Fremd-Ionen, besonders Na^+, K^+ und H^+ verminderten die Schärfe des Farbumschlages bzw. verhinderten diesen vollständig.

Durch Zugabe von wenig Thoriumnitrat gelang es, den ungünstigen Einfluß der Fremd-Ionen auf den Farbumschlag bis zu einem gewissen Grad auszugleichen. Thorium bildet mit dem Indicator einen roten Farblack; dieser tritt bei der hier gewählten Essigsäurekonzentration am Sorbens auf, sobald überschüssige Barium-Ionen anwesend sind.

Versuche.

Titriert man eine schwach essigsaure Ammoniumsulfatlösung, die 50 Vol% Methanol und als Indicator alizarinsulfonsaures Natrium enthält, mit 0,1 n $BaCl_2$-Lösung, so entsteht in der blaßgelben Lösung zunächst weißes $BaSO_4$. Ein Tropfen vor Erreichen des Endpunktes tritt eine Verfärbung nach bräunlichgelb ein, die mit dem nächsten Tropfen in einen hellrosa Farbton übergeht. Dieser ist für den Endpunkt der Titration charakteristisch.

Einfluß der Säure.

Einen deutlichen Einfluß auf die Adsorption des Indicators übt die Wasserstoff-Ionenkonzentration aus, wie Tab. 1 zeigt. Man erkennt, daß in dem Maße, wie die Lösung sauer wird, die Schärfe des Farbumschlages nachläßt. (Noch stärker saure Lösungen ergeben auch nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes keine Rosafärbung.)

Tabelle 1. *Einfluß der Essigsäurekonzentration.*

Titrationsvolumen 250 ml; Methanol-Wasser 1:1; 1,0 ml 0,1%ige Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium; 97,0 mg SO_4 als Na_2SO_4.

Zugabe an 25%iger Essigsäure ml	Verbrauch an 0,1 n $BaCl_2$-Lösung ml	Farbumschlag innerhalb
0	19	etwa 2 ml
2,0	19,59	2 Tropfen
	19,56	
4,0	19,60	2 „
	19,62	
	19,60	
6,0	19,62	2 „
	19,64	
10,0	19,67	3 „
	19,70	
25,0	19,90	5 „
	19,94	
50,0	20	etwa 1 ml

Der günstigste p_H-Bereich, der zu 3,0—3,6 ermittelt wurde, kann mit stark verdünnter Salzsäure, bequemer mit schwächeren Säuren, wie Ameisensäure, Monochloressigsäure oder Essigsäure, eingestellt werden. Am besten bewährt hat sich Essigsäure. Mit ihr braucht die Dosierung nicht übermäßig genau zu erfolgen, denn man erhält z. B., wie aus Tab. 1 (S. 175) hervorgeht, sowohl mit 4,0 ml als auch mit 6,0 ml Essigsäure praktisch das gleiche Ergebnis. — Eine Pufferung ist jedenfalls nicht notwendig. Salze, die zu diesem Zweck zugegeben werden, wirken eher nachteilig, da durch sie der Farbumschlag verschlechtert werden kann.

Menge des Indicators.

Bei Fällungstitrationen mit Adsorptionsindicator hängt die anzuwendende Farbstoffmenge bekanntlich von verschiedenen Faktoren, wie Titrationsvolumen, Menge des Adsorbenses (bzw. dessen Oberfläche) und der Adsorbierbarkeit des Indicators ab. Zu große Farbstoffmengen machen den Farbwechsel undeutlich.

Vorversuche ergaben, daß für etwa 50 mg SO_4, enthalten in 50 ml Titrationsflüssigkeit, 0,20 ml einer 0,1%igen wäßrigen alizarinsulfonsauren Natriumlösung erforderlich sind.

Einfluß der Temperatur.

Die Temperatur der zu titrierenden Lösung kann in ziemlich weitem Bereich um Zimmertemperatur schwanken. Erst oberhalb 50° C wird der Farbumschlag undeutlich und der Verbrauch an Maßflüssigkeit erhöht sich.

Einfluß des Dispersionsmittels.

Bei weniger als 20 Vol% der bereits oben genannten organischen Lösungsmittel tritt kein Farbumschlag auf; erst zwischen 40—70 Vol% wird der Äquivalenzpunkt deutlich wahrnehmbar. Noch höhere Gehalte machen den Farbwechsel schleppend.

Tabelle 2. *Titration von $(NH_4)_2SO_4$.*
4,0 ml 25%ige Essigsäure; 0,5 ml 0,1%ige Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium; Methanol-Wasser 1:1; Titrationsvolumen 100 ml.

SO_4 vorgelegt mg	$BaCl_2$-Lösung Verbrauch ml	ml $BaCl_2$-Lösung für 10 mg SO_4	Farbumschlag innerhalb
4,75	—	—	—
9,50	2,5	2,6	0,5 ml
19,0	4,02	2,116	3 Tropfen
28,5	5,93	2,070	3 „
38,0	7,84	2,063	2 „
47,5	9,60	2,021	2 „
95,0	19,28	2,029	2 „
142,5	28,83	2,023	2 „
190,0	38,50	2,026	3 „
237,5	48,23	2,031	3 „

Sulfatmenge und Titrationsvolumen.

Titriert man unter sonst gleichen Bedingungen steigende Mengen an Ammoniumsulfat und errechnet den Verbrauch an ml $BaCl_2$-Lösung/10 mg SO_4, so ergeben sich die in Spalte 3 der Tab. 2 enthaltenen Werte. Aus

diesen wird ersichtlich, daß die zugefügte Maßflüssigkeit nicht proportional zur SO_4-Menge anwächst. Man wird also mit dem Titer einer eingestellten $BaCl_2$-Lösung nur einen begrenzten Bereich der Sulfatkonzentration erfassen können, in dem hier gewählten Beispiel etwa SO_4-Mengen zwischen 50—250 mg. Für weniger SO_4 wäre der gleiche Titer unbrauchbar.

Ein Blick auf die in Spalte 4 der gleichen Tabelle enthaltenen Angaben über die Farbumschläge läßt erkennen, daß auch diese nur bei bestimmten Sulfatkonzentrationen mit größtmöglicher Schärfe auftreten.

Aus solchen Beobachtungen und Überlegungen wurden die folgenden Arbeitsbedingungen abgeleitet, wobei in allgemeiner Hinsicht zu beachten war, daß einerseits momentane Ausfällung eintritt, andererseits vorzeitige Koagulation vermieden wird. Um nach diesen Verfahren 2 bis 250 mg SO_4 erfassen zu können, wurden mindestens 3 Titrationsbedingungen für notwendig befunden:

a) 2—10 mg SO_4: Anfangsvolumen 10 ml, enthalten sind außer dem Sulfat 5 ml Methanol, 1,0 ml 25%ige Essigsäure sowie 0,1 ml 0,1%ige Lösung von alizarinsulfonsaurem Natrium; Maßflüssigkeit 0,05 n $BaCl_2$-Lösung.

b) 10—50 mg SO_4: Anfangsvolumen 50 ml, enthalten sind außer dem Sulfat 25 ml Methanol, 2,0 ml 25%ige Essigsäure sowie 0,25 ml 0,1%ige Lösung von alizarinsulfonsaurem Natrium; Maßflüssigkeit 0,1 n $BaCl_2$-Lösung.

c) 50—250 mg SO_4: Anfangsvolumen etwa 250 ml, enthalten sind außer dem Sulfat 125 ml Methanol, 10 ml 25%ige Essigsäure sowie 1,0 ml 0,1%ige Lösung von alizarinsulfonsaurem Natrium; Maßflüssigkeit 0,1 n $BaCl_2$-Lösung.

Natürlich könnte diese Einteilung nach Sulfatmengen auch anders vorgenommen werden. Offensichtlich ergibt sich aber hieraus schon die Notwendigkeit einer empirischen Titerstellung.

Tabelle 3. *Titration verschiedener Sulfate.*
2,0 ml Essigsäure; 0,25 ml 0,1%ige Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium; Methanol-Wasser 1:1; Titrationsvolumen 50 ml; theoretischer Titer der $BaCl_2$-Lösung: 1 ml = 4,83 mg SO_4.

Salz	Vorgelegt mg SO_4	Verbrauch an $BaCl_2$-Lösung ml	gefunden mg SO_4	Differenz mg
$(NH_4)_2SO_4$	48,7	9,81	47,4	— 1,3
Na_2SO_4	49,0	9,77	47,2	— 1,8
K_2SO_4	48,7	9,40	45,4	— 3,3
$CdSO_4$	49,1	9,94	48,0	— 1,1
$NiSO_4$	48,4	10,99	48,3	— 0,1
$CoSO_4$*	47,8	9,83	47,4	— 0,4
$MgSO_4$	48,6	10,11	48,8	+ 0,2
$ZnSO_4$	48,5	10,01	48,3	— 0,2
$MnSO_4$	48,6	10,02	48,5	— 0,1

* Titrationsvolumen 100 ml; 0,5 ml 0,1%ige Indicatorlösung; 4,0 ml Essigsäure; Wasser-Alkohol 1:1.

Titerstellung der $BaCl_2$-Lösung.

In Tab. 3 (S. 177) sind die Ergebnisse einiger Titrationen verschiedener Sulfate zusammengestellt. Zur Berechnung diente der theoretische Titer einer gravimetrisch eingestellten $BaCl_2$-Lösung.

Man erkennt, daß zum Teil merkliche Abweichungen von den Sollwerten auftreten. Besonders deutlich sind diese bei den Alkalisulfaten. Dagegen zeigen Magnesium-, Nickel-, Zink- und Mangansulfat nur geringfügige Abweichungen, so daß hier der theoretische Titer an sich Verwendung finden könnte. Berücksichtigt man aber den starken Einfluß der Titrationsbedingungen, worauf bereits in Zusammenhang mit Tab. 2 hingewiesen wurde, so ergibt sich insgesamt, daß nur bei empirischer Titerstellung mit guten Resultaten zu rechnen ist.

Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Die Übereinstimmung der Werte fällt infolge des deutlichen Farbwechsels sehr gut aus. Dies geht z. B. aus Tab. 1 (S. 175) hervor, wenn man die Werte betrachtet, die unter gleichartigen Bedingungen erhalten wurden.

Die umgekehrte Titration.

Wie bereits erwähnt, kann bei Übertitration der Überschuß mit eingestellter Sulfatlösung zurückgenommen werden. Im allgemeinen wird man von einer solchen Arbeitsweise kaum Gebrauch machen, da das Herannahen des Titrationsendes durch einen vorangehenden Zwischenfarbton angezeigt wird, so daß eine Übertitration leicht vermeidbar ist.

Aus der Möglichkeit einer Rücktitration ergibt sich, daß $BaCl_2$ sich unter Berücksichtigung der für die SO_4-Bestimmung angeführten Titrationsbedingungen ebenfalls titrieren läßt. Als Titrationsflüssigkeit verwendet man eine neutrale Ammonium- oder Alkalisulfatlösung; die Titerstellung hat empirisch zu erfolgen. Diesbezügliche Werte enthält die Tab. 4.

Tabelle 4. *Bestimmung von Barium. Titration mit $(NH_4)_2SO_4$.*

Barium vorgelegt mg	$(NH_4)_2SO_4$-Lösung, Verbrauch ml	Barium gefunden mg	Titrationsbedingungen
13,7	2,06	13,9	2 ml Essigsäure; 0,25 ml 0,1%ige
27,4	4,09	27,5	Indicatorlösung; Methanol-Wasser
41,1	6,12	41,2	1:1; Titrationsvolumen 50 ml;
54,8	8,17	55,0	empirischer Titer der $(NH_4)_2SO_4$-
68,5	10,10	67,9	Lösung: 1 ml = 6,72 mg Ba.
68,5	10,12	68,9	10 ml Essigsäure; 1,0 ml 0,1%ige
137,0	20,18	137,0	Indicatorlösung; Methanol-Wasser
205,5	30,24	205,9	1:1; Titrationsvolumen 200 ml;
274,0	40,26	274,0	empirischer Titer der $(NH_4)_2SO_4$-
343,0	50,37	342,0	Lösung: 1 ml = 6,80 mg Ba.

Anwendung.

Das beschriebene Verfahren eignet sich besonders für reine Salzlösungen. Es können mit ihm die Sulfate der meisten 1- und 2-wertigen

Metalle maßanalytisch bestimmt werden. In Anwesenheit von Cu, Fe^{III}, Al und anderen drei- und höherwertigen Ionen versagt das Verfahren, weil diese mit dem Indicator farbige Verbindungen bilden. Bei $CoSO_4$ ist der Farbumschlag wegen der Eigenfarbe des Salzes nur zu erkennen, wenn weniger als 0,1 g (bei einer Höchstkonzentration von 15 mg $CoSO_4$ in 20 ml Titrationsflüssigkeit) vorliegt; auch die Menge des $NiSO_4$ soll 0,2 g nicht übersteigen. Tab. 5 zeigt einige Titrationsergebnisse.

Tabelle 5. *Gehaltsbestimmung von Sulfaten.*
10 ml 25%ige Essigsäure; 1,0 ml 0,1%ige Lösung von alizarinsulfonsaurem Natrium; Methanol-Wasser 1:1; Titrationsvolumen 250 ml; empirische Titerstellung.

Salz	Einwaage	$BaCl_2$-Verbrauch	Gehalt an reinem Sulfat,	
	g	ml	maßanalytisch %	gravimetrisch %
$(NH_4)_2SO_4$	0,1630	23,55	97,4	97,22
	0,1612	23,26	97,3	
	0,1725	24,80	96,9	
$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$	0,3140	24,90	48,5	48,71
	0,3073	24,38	48,5	
	0,3009	23,91	48,6	
$ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$	0,3297	22,20	55,6	55,83
	0,3384	22,91	55,9	
	0,3363	22,78	55,9	
$CdSO_4 \cdot 8/3\,H_2O$ . . .	0,3158	23,50	81,0	80,70
	0,3101	23,06	81,0	
	0,3260	24,25	81,0	
$NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$	0,1810	13,35	58,2	58,17
	0,1741	12,84	58,2	
	0,1765	13,05	58,3	

Soll das in verdünnter Schwefelsäure enthaltene Sulfat bestimmt werden, so neutralisiert man zunächst mit 10%iger NaOH-Lösung gegen alizarinsulfonsaures Natrium bis zum Farbwechsel nach violett, fügt die erforderliche Menge Essigsäure hinzu und titriert erst dann mit $BaCl_2$-Lösung.

Da alle in Lösung vorhandenen Ionen für den Adsorptionsvorgang mehr oder weniger mit verantwortlich sind, hat für jedes Salz eine gesonderte Titerstellung zu erfolgen. Eine Übertragung des Titers auf ein anderes Sulfat (wie auch auf andere Titrationsbedingungen) ist zumindest für genaue Bestimmungen nicht angängig.

Besondere praktische Bedeutung kommt der Sulfatbestimmung in stark alkalisalzhaltigen Lösungen zu. Bis zu Salzgehalten von 0,1 g je 200 ml erfolgt keine Verschlechterung des Farbumschlages. Der Verbrauch an Maßflüssigkeit ändert sich aber meistens etwas, und zwar je nach Art der Salze unterschiedlich. Wie Tab. 6 (S. 180) erkennen läßt, wirken Natriumsalze anders als Kaliumsalze und Chloride wiederum anders als Nitrate. Derartige Einflüsse lassen sich nur durch entsprechende Titer-

stellung eliminieren. — Ist die Menge der vorhandenen Salze größer, so verliert der Farbumschlag erheblich an Schärfe. Durch Zugabe von $Th(NO_3)_4$ kann jedoch eine Verbesserung erreicht werden. So lassen sich, wie aus Tab. 6 ebenfalls hervorgeht, bei Anwesenheit von 1,0 g NaCl je 250 ml Titrationsflüssigkeit noch brauchbare Umschläge erzielen, wenn der essigsauren Lösung 2,5 ml 0,1%ige $Th(NO_3)_4$-Lösung zugeführt werden. Bei der Titerstellung wird entsprechend verfahren. Die Thoriumlösung ist mit der Pipette abzumessen. — Auch bei $CoSO_4$ und $NiSO_4$ wird der Farbumschlag durch $Th(NO_3)_4$ etwas deutlicher.

Tabelle 6. *Einfluß von Alkalisalzen.*

10 ml 25%ige Essigsäure; 1,0 ml 0,1%ige Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium; Methanol-Wasser 1:1; Titrationsvolumen 250 ml; 20 ml 0,1 n $MnSO_4$.

Salz	$Th(NO_3)_4$-Lösung. (0,1%ig) ml	Verbrauch an $BaCl_2$-Lösung ml	Farbumschlag innerhalb
0	—	19,71	2 Tropfen
0,1 g NaCl	—	19,34	3 „
0,1 g KCl	—	18,80	3 „
0,1 g $NaNO_3$	—	20,10	3 „
0,1 g KNO_3	—	19,50	3 „
0,5 g NaCl	—	19,28	4 „
0,5 g KCl	—	18,56	4 „
0,5 g $NaNO_3$	—	21,3	0,5 ml
0,5 g KNO_3	—	20,0	0,5 ml
1,0 g NaCl	—	19,4	0,3 ml
1,0 g NaCl	2,5	18,87	3 Tropfen
1,0 g KCl	—	18,5	0,3 ml
1,0 g KCl	2,5	18,03	3 Tropfen
0,5 g $NaNO_3$	2,5	19,82	4 „
0,5 g KNO_3	2,5	19,09	3 „

Die Möglichkeit einer Sulfatbestimmung im Anschluß an einen alkalisch-oxydierenden Aufschluß sulfidischer Stoffe wurde ebenfalls überprüft. Ein Teil der filtrierten Aufschlußlösung wurde zunächst schwach sauer gemacht. Nach Verkochen von CO_2, Einstellen der Essigsäurekonzentration und Zugabe von Thoriumnitrat konnte mit $BaCl_2$-Lösung titriert werden. Da ein aliquoter Teil der Aufschlußlösung nach Neutralisation mit Salzsäure etwa 1 g NaCl enthält, erfolgt die Titerstellung der Maßflüssigkeit unter gleichen Bedingungen. Einige Ergebnisse enthält Tab. 7.

In sehr vielen Fällen wurden allerdings keine so guten Resultate wie in Tab. 7 erhalten. Hierbei handelte es sich ausschließlich um natürliche bzw. technische sulfidische Stoffe. Als Ursache für das Versagen stellte sich heraus, daß in diesen fast immer geringe Mengen an Aluminium verhanden sind. Dieses gelangt nämlich mit in das alkalische Filtrat des Aufschlusses und verhindert den Farbumschlag.

Weitere Anwendungen dieses einfachen Titrationsverfahrens erscheinen sonst nur möglich, wenn die zu untersuchende Lösung vorher mit Ionenaustauschern behandelt wird, bzw. bei Sulfiden im Anschluß an das Verbrennungsverfahren. Solche Versuche sollen noch durchgeführt werden.

Tabelle 7. *Schwefelbestimmung in Sulfiden.*
Aufschluß mit Na_2O_2 Na_2CO_3; Titration: 10 ml 25%ige Essigsäure; 1,0 ml 0,1%ige Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium; 2,5 ml 0,1%ige $Th(NO_3)_4$-Lösung; Methanol-Wasser 1:1; Volumen 250 ml.

Sulfide („rein")	Einwaage	Verbrauch an $BaCl_2$-Lösung für 1/5 der Aufschlußlösung		Schwefel, maßanalytisch	Schwefel, gravimetrisch
	g	ml		%	%
FeS	0,5024	16,65	16,70	28,5	28,63
	0,5080	16,88	16,90	28,6	
CuS	0,5116	8,85	8,83	14,8	14,71
	0,5380	9,15	9,10	14,6	
ZnS	0,5094	17,92	17,85	30,2	30,31
CdS	0,4995	12,24	12,30	21,1	21,39

Zusammenfassung.

Sulfat-Ionen lassen sich in essigsaurer Lösung unter Anwendung von alizarinsulfosaurem Natrium als Adsorptionsindicator direkt mit $BaCl_2$-Lösung titrieren. Die Schärfe des Farbumschlages und der Verbrauch an Maßflüssigkeit sind von den Titrationsbedingungen, in weit stärkerem Maße außerdem von anwesenden Fremd-Ionen mit abhängig. Die Titerstellung kann daher nur empirisch erfolgen: aus dem gleichen Grunde bleibt die Anwendung dieses Verfahrens im wesentlichen auf reine Sulfatlösungen beschränkt.

Literatur.

[1] Fritz, J. S., u. M. Q. Freeland: Analyt. Chemistry **26**, 1593 (1954).

Prof. Dr. R. Geyer, Freiberg Sa., Clemens-Winkler-Bau, Leipziger Str.

Aus dem Organisch-analytischen Laboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen.

Chromatographische Bestimmung kleiner Mengen o-Kresol in Kresolgemischen.

Von
Helmuth Stoltenberg.

(Eingegangen am 3. März 1955.)

Trikresylphosphat, welches aus o-kresolhaltigem Kresolgemisch hergestellt wird, ist je nach dem o-Kresolgehalt mehr oder weniger giftig. Eine Analysenmethode, welche die genaue Bestimmung auch kleiner o-Kresolmengen in Kresolgemischen möglich macht, ist daher von erheblicher Bedeutung.

Die bisher bekannten Methoden zur Bestimmung von o-Kresol wurden in dieser Hinsicht einer kritischen Prüfung unterzogen und dabei folgendes festgestellt:

1. Die Cineolmethode[3], welche auf der Bestimmung des Erstarrungspunktes der Cineol-o-Kresol-Additionsverbindung beruht, ist zur Bestimmung kleiner Mengen o-Kresol nicht genau genug.

2. Durch Ultrarotspektroskopie lassen sich in den in Betracht kommenden Gemischen o-Kresolmengen unter 2% ebenfalls nicht genügend genau erfassen.

3. Wurzschmitt[4] hat für Nachweis und Bestimmung des o-Kresols eine Methode vorgeschlagen, welche auf der Melzerschen Reaktion (Kondensation mit Benzaldehyd) beruht. Haslam u. Squirrell[2] haben die Methode von Wurzschmitt in verschiedenen Punkten geändert und die Reaktionsbedingungen sehr genau präzisiert. Als wesentliche Forderung wird von ihnen unter anderem die völlige Löslichkeit des Kondensationsproduktes in Methanol herausgestellt. Während das reine o-Kresolbenzein leicht löslich ist, nimmt nach unseren Versuchen die Löslichkeit der Kondensationsprodukte aus Gemischen der drei Kresolisomeren mit steigendem Gehalt an p-Kresol ab. Wesentlicher erscheint uns aber noch die Beobachtung, daß Lösungen gleicher Konzentration an o-Kresol, aber mit verschiedenem Gehalt an anderen Isomeren nach Kondensation mit Benzaldehyd eine vom Mischungsverhältnis der Komponenten stark abhängige Extinktion zeigen. Aus diesem Grund ist es auch nicht angängig, der Berechnung des o-Kresolgehaltes Eichkurven zugrunde zu legen, die nur mit o-Kresol allein aufgestellt wurden, wie es Bergmann u. Hunold[1] vorschlagen.

Wir haben mit diesen Kondensationsmethoden auch unter Berücksichtigung der erwähnten Fehlerquellen keine zufriedenstellenden Resultate erhalten.

Es schien uns daher erforderlich, eine neue Methode auszuarbeiten, die es gestattet, o-Kresol auch in Mengen unter 1% mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Die Grundlage dieser Methode ist folgende:

Eine Menge Kresolgemisch, welche höchstens 3 mg o-Kresol enthalten soll, wird in sodaalkalisch-wäßrigem Medium mit einem Überschuß an diazotierter 4-Nitranilinlösung gekuppelt, die Farbbrühe nach Ansäuern mittels Schwefelsäure mit Chlorbenzol ausgeschüttelt und das nun im Chlorbenzol gelöste Farbstoffgemisch über Brockmannschem Aluminiumoxyd, dem 4% Wasser zugesetzt sind, chromatographiert. Die Zone des o-Kresolmonoazofarbstoffes läßt sich beim Eluieren mit Chlorbenzol von den anderen Zonen abtrennen. Dieses Eluat der o-Kresolzone wird durch ein zweites Chromatogramm über aktiverem Aluminiumoxyd und Eluieren mit Isopropanol von noch vorhandenen Verunreinigungen befreit. Das zweite Eluat enthält nun nur noch den o-Kresol-

farbstoff. Dieser wird durch Messen der Extinktion in einem geeigneten Gerät bestimmt.

Auf Einzelheiten dieser Methode wird im folgenden näher eingegangen.

Wenn auch die Phosphorsäureester der Kresole nach dieser Methode auf ihren o-Gehalt untersucht werden sollen, ist es erforderlich, die Ester zunächst in die Kresole zurückzuverwandeln. Die Ester sind schwer verseifbar. Darum wurden von Wurzschmitt[4] die Glykolmonoäthyläther mit dem Siedepunkt bei 135° C als Lösungsmittel für diese Verseifung angewandt. Auch wir nehmen die Verseifung in diesem Lösungsmittel vor, nicht allein wegen des geeigneten Siedepunktes, sondern vor allem in Hinsicht auf die leichte Abtrennbarkeit von den gebildeten Kresolen durch Wasserdampfdestillation. Nach Beendigung der Verseifung wird das Äthylglykol mit Wasserdampf abgeblasen und nach dem Ansäuern des Rückstandes das Kresol anschließend ebenfalls mit Wasserdampf überdestilliert. Aus dem Destillat wird das Kresolgemisch mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, die Methylenchloridlösung nach dem Abtrennen von der wäßrigen Schicht mit Natriumsulfat getrocknet, das Methylenchlorid abgedampft und das zurückbleibende Kresol auf seinen ortho-Gehalt untersucht.

Die für die Kupplung gewählte Diazokomponente (diazotiertes 4-Nitranilin) ergibt im allgemeinen mit Phenolen Farbstoffe von großer Farbstärke. Bei dieser Kupplung bilden o- und m-Kresol neben den Monoazofarbstoffen durch doppelte Kupplung auch Disazofarbstoffe, welche beim Chromatographieren des Farbstoffgemisches im oberen Teil der Säule hängen bleiben, während die Monoazofarbstoffe sich mehr oder weniger schnell eluieren lassen. Unter den gewählten Bedingungen läßt sich der Monoazofarbstoff des o-Kresols einwandfrei von der Vielzahl der bei der Kupplung entstehenden Farbstoffe abtrennen. Für die Reproduzierbarkeit der Resultate der o-Kresolbestimmung ist Voraussetzung, daß unter den Kupplungsbedingungen das Verhältnis des gebildeten Monoazofarbstoffes des o-Kresols zum Disazofarbstoff konstant bleibt. Daß dies der Fall ist, zeigen die Ergebnisse der Analysen von Mischungen mit bekanntem Gehalt in der Zusammenstellung S. 189.

Die in Frage kommenden technischen Kresolgemische enthalten neben den drei Kresolen häufig noch Xylenole und Phenol, welche bei der Kupplung ebenfalls Azofarbstoffe bilden.

Die Analysenbedingungen wurden mit Gemischen von gereinigten Kresolen ermittelt, die folgende Erstarrungspunkte hatten:

o-Kresol	30,88° C,
p-	„	34,6 ° C,
m-	„	12,23° C.

Hierbei stellte sich heraus, daß der o-Kresolmonoazofarbstoff im Chlorbenzol verhältnismäßig schwer löslich ist, so daß nur richtige Werte erhalten werden, wenn für die Bestimmungen folgende Einwaagen verwendet werden:

0,2 g Gesamtkresol bei einem Gehalt von 0,2—1% o-Kresol,
0,1 g „ „ „ „ „ 1—3% o-Kresol,
0,05—0,1 g Gesamtkresol bei 3—10% o-Kresol.

Die Farbstoffbrühe wird mit Schwefelsäure angesäuert, dann mit 100 ml Chlorbenzol ausgeschüttelt und von der Chlorbenzollösung ein aliquoter Teil chromatographiert. Bei einem Gehalt von weniger als 0,2% o-Kresol gibt man die gesamte Chlorbenzollösung über die Aluminiumoxydsäule.

Im letzten Falle steigt die Gesamtfarbstoffmenge, die die Säule aufnehmen muß, so daß dann auch größere Abmessungen der Säule gewählt werden müssen. Während für einen Teil der Chlorbenzollösung eine Säule von 20—25 cm Länge und 2 cm Durchmesser genügt, muß für die gesamte Chlorbenzollösung eine Säule von 25 cm Länge und 3,5 cm Durchmesser verwendet werden. Das als Adsorptionsmittel benutzte Aluminiumoxyd von E. Merck, Darmstadt (für chromatographische Zwecke standardisiert nach Brockmann) erwies sich beim Eluieren der Farbstoffe mit Chlorbenzol als zu aktiv. Erst nach Zusatz von 4% Wasser trennten sich die Farbzonen in befriedigender Weise. Als Chromatographierrohre wurden etwa 30 cm lange Jenaer Glasrohre mit geeigneter lichter Weite benutzt, an die am unteren Ende etwa 3 cm lange Capillarrohre mit 0,2 cm lichter Weite angesetzt sind. Man kann so das Rohr leicht durch einen kleinen Wattebausch verschließen und das Al_2O_3 mit Chlorbenzol angeschlämmt einfüllen. Am oberen Ende ist mittels Normalschliff ein Tropftrichter mit Hahn aufgesetzt, aus dem das Elutionsmittel langsam auf die Säule tropft. Sorgt man dafür, daß stets etwas Chlorbenzol über der Säule steht, so wird beim Zutropfen die Oberfläche der Säule nicht aufgewirbelt und die Zonen in der Säule bleiben unverzerrt.

Sobald beim Eluieren mit Chlorbenzol die unterste braune Zone (1), die aus einem Gemisch von m- und p-Kresolmonoazofarbstoff besteht, abgelaufen ist, zeigt sich unter einer breiten, blauschwarzen Zone (4) eine weitere Zone, die ebenfalls bläulich bis blauschwarz aussieht (3) und die den zu bestimmenden o-Kresolfarbstoff enthält. Beim weiteren Eluieren der Säule kann diese Zone (3) getrennt für sich aufgefangen werden.

Als später auch technische Kresole untersucht wurden, bildete sich beim Eluieren einiger Proben zwischen den Zonen 1 und 3 eine der letzteren sehr ähnliche Zone 2.

Bei der Untersuchung einer fortlaufenden Reihe von Fraktionen, die bei einem Destillationsversuch eines technischen Kresols für die Trikresylphosphatfabrikation erhalten wurden, nahm bei fortschreitender Destillation die o-Kresolzone 3 bis zum völligen Verschwinden ab, gleichzeitig nahm die Zone 2 zu. Zunächst wurde angenommen, daß es sich um eines der höher siedenden Xylenole handeln könnte, welches diese Zone verursacht.

Phenol und die Xylenole 1,2-Dimethyl-3-oxybenzol, 1,2-Dimethyl-4-oxybenzol, 1,3-Dimethyl-2-oxybenzol, 1,3-Dimethyl-4-oxybenzol, 1,3-Dimethyl-5-oxybenzol, 1,4-Dimethyl-5-oxybenzol wurden jedes für sich gekuppelt und chromatographiert, ergaben aber keine Zone, die mit der Zone 2 und 3 in Lage und Farbe identisch war. Daraus folgt, daß die o-Kresolbestimmung durch Phenol und diese Xylenole nicht beeinflußt wird.

Wenn eine der beiden Zonen (2 oder 3) fehlt und Zweifel über die Herkunft der vorhandenen Zone bestehen, erlaubt die Durchführung eines Mischchromatogramms ihre einwandfreie Identifizierung. Liegt hierbei die o-Kresolzone vor, so gibt eine Mischung des Eluates dieser Zone mit einer Lösung von reinem o-Kresolfarbstoff beim erneuten Chromatographieren über Al_2O_3 *eine* einheitliche Zone, während bei Anwesenheit der fremden Zone (2) das Mischchromatogramm *zwei* scharf voneinander getrennte Zonen ergibt, von denen die obere die des o-Kresols ist. Bei weiteren Versuchen zur Identifizierung der Zone 2 stellte sich dann heraus, daß diese Zone von einem Farbstoff gebildet wird, der durch Kupplung von o-Äthylphenol entstanden ist. Ein Gemisch von o-Äthylphenolfarbstoff mit o-Kresolfarbstoff gibt im Chromatogramm zwei untereinanderliegende blaue Farbzonen. Die untere zuerst ablaufende enthält den o-Äthylphenolfarbstoff, die darüber liegende den o-Kresolfarbstoff. Ein Mischchromatogramm aus reinem o-Äthylphenolfarbstoff mit der Zone 2 eines Kresols aus einem technischen Trikresylphosphat ergab eine einheitliche Zone, so daß mit ziemlicher Sicherheit daraus geschlossen werden kann, daß die Zone 2 aus dem o-Äthylphenolfarbstoff gebildet wird.

Da das Eluat der o-Kresolzone für die colorimetrische Bestimmung noch nicht sauber genug ist, wird ein aliquoter Teil durch Chromatographieren über ein aktiveres Al_2O_3 (das gleiche Al_2O_3 von Merck, Darmstadt, aber ohne Wasserzusatz) gereinigt. Hier genügt eine Säule von 4—5 cm Länge und 2 cm Durchmesser. Beim Nachspülen der auf dem Al_2O_3 adsorbierten Farbstoffe mit über Ätzkali destilliertem Isopropanol, welches 0,5—1% Wasser enthalten soll, werden orange- bis rotfarbige Verunreinigungen schnell herausgespült, während der o-Kresolfarbstoff als graublaue Zone auf der Säule hängen bleibt. Drückt man den Rest des Lösungsmittels dann mit Druckluft von oben aus der Säule und kehrt das Rohr vorsichtig um, so rutscht die Al_2O_3-Säule leicht, ohne

zu zerreißen, aus dem Rohr. Hierfür ist es notwendig, daß die Schliffhülse und die Innenwand des Rohres glatt (ohne Ausbuchtung) ineinander übergehen. Die Farbzone wird von der Säule abgetrennt und auf einer kleinen Glassinternutsche mit Isopropanol extrahiert, dem 25% Wasser und auf je 100 ml 1 ml n Natronlauge zugesetzt sind. In dem blaugefärbten Filtrat wird die Extinktion in einem geeigneten Gerät bei Wellenlänge 570 mμ gemessen. Wir führten die Messung in dem Elko II der Firma Zeiß durch.

Gleichzeitig auch zur Bestimmung der molaren Extinktion des o-Kresolfarbstoffes wurde eine Reihe von Analysen mit empirisch hergestellten Mischungen von reinen Kresolen durchgeführt. Hierbei wurden zu einer Mischung von 60% m-Kresol und 40% p-Kresol steigende Mengen von 0,1—10% o-Kresol zugesetzt. Die Daten der einzelnen Ansätze sind in Tabelle 1 (S. 189) zusammengestellt.

Aus der Menge o-Kresol (= a) im Eluat II (Vol. = b ml) — Spalte 9 und 10 der Zusammenstellung — und der gemessenen Extinktion E für die 1 cm-Küvette — Spalte 12 der Zusammenstellung — läßt sich die molare Extinktion wie folgt berechnen:

$$E \cdot \frac{b}{1000} \cdot \frac{\text{Mol. Gew.}}{a} =$$

$$E \cdot \frac{100}{1000} \cdot \frac{108}{a} = E \cdot \frac{10{,}8}{a} = \text{molare Extinktion.}$$

Für die untersuchten Gemische wurde eine durchschnittliche molare Extinktion von 21000 gefunden. Die Abweichung beträgt nicht mehr als ± 5% — Spalte 13 der Zusammenstellung —. Erst bei Zusätzen unter 0,1% o-Kresol wurden die Fehlergrenzen größer.

Wie man aus der Zusammenstellung ersieht, wurden in diesen Mischungen aus reinen Kresolen die zugesetzten o-Kresolmengen mit großer Genauigkeit wiedergefunden, sogar noch bei Mengen unter 0,1%. Bei technischen Proben ist es vorläufig nicht möglich, die nach dieser Methode gefundenen Resultate durch andere Analysenverfahren zu kontrollieren, da die bisher bekannten Methoden nicht geeignet sind, o-Kresolmengen unter 2—3% auch nur mit annähernder Genauigkeit zu bestimmen. Bei technischen Versuchsproben mit angereicherten o-Kresolgehalten (etwa 5% und mehr) wurde ziemlich gute Übereinstimmung mit der Cineolmethode erhalten. Da andererseits jedoch, wie oben ausgeführt, Phenol und die verschiedenen Xylenole bei der chromatographischen Methode nicht stören, ein eventueller Gehalt an o-Äthylphenol berücksichtigt wird, und andere Verunreinigungen in der zur Herstellung von Trikresylphosphat benutzten Kresolfraktion kaum in nennenswerter Menge vorhanden sein dürften, ist kein Grund ersichtlich, die Richtigkeit der nach dieser Methode bei technischen Produkten erhaltenen Resultate anzuzweifeln. Auch die Reproduzierbarkeit der Werte war bei vielen untersuchten technischen Proben gut.

Analysenvorschrift.

1. Verseifung des Trikresylphosphates. 10—15 g Trikresylphosphat werden durch 3stündiges Kochen am Rückflußkühler mit 250 ml Glykolmonoäthyläther und 30 g KOH verseift. Nach Beendigung der Verseifung wird das Äthylglykol mit Wasserdampf abgeblasen. Die Destillation ist beendet, wenn einige Tropfen des Destillates in ein Reagensglas mit Wasser fallengelassen keine Schlieren mehr bilden. Sodann versetzt man den Kolbeninhalt mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Bläuung von Congopapier und destilliert das Kresolgemisch mit Wasserdampf über. Sobald das Destillat klar übergeht, ist auch diese Destillation beendet. Das übergegangene Kresol-Wassergemisch wird zweimal mit je 50 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt und die vereinigten Extrakte werden über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Man filtriert in einen 200 ml fassenden Erlenmeyer-Weithalskolben und verdampft das Methylenchlorid nach Zugabe einiger Siedesteinchen auf dem Wasserbad. In dem zurückbleibenden Kresolgemisch wird der o-Kresolgehalt bestimmt.

2. Chromatographische Bestimmung des o-Kresols. 5 g des Kresolgemisches werden mittels Wägepipette in einen Literмeßkolben eingewogen und mit 50 ml n Natronlauge und destilliertem Wasser zu 1000 ml gelöst.

Von dieser Lösung pipettiert man einen aliquoten Teil in einen etwa 500 ml fassenden Schütteltrichter. Die angewandte Menge darf höchstens 3 mg o-Kresol enthalten. (Diese Einschränkung ist erforderlich wegen der geringen Löslichkeit des o-Kresolfarbstoffes in Chlorbenzol.) Sind weniger als 1% o-Kresol zu vermuten, so gelangen 40 ml der Stammlösung zum Einsatz, bei 1—3% o-Kresol 20 ml, bei höheren o-Kresolgehalten entsprechend weniger. In dem Schütteltrichter ergänzt man das Volumen mit destilliertem Wasser auf etwa 100 ml, stellt die Lösung mit 1 ml 20%iger Schwefelsäure zunächst congosauer, darauf mit 25 ml 2 n Sodalösung sodaalkalisch. Nun setzt man soviel 0,1 n diazotierte 4-Nitranilinlösung* hinzu (etwa 20 ml für 0,1 g Kresolgemisch), daß nach beiläufig 1 min beim Aufbringen eines Tropfens Farbbrühe auf ein Stück Filtrierpapier und Durchstreichen des farblosen Auslaufes mit sodaalkalischer etwa 1%iger H-Salzlösung (H-Salz = 1,8-Amidonaphthol-3,6-disulfosaures Natrium) noch deutlich ein Überschuß an Diazoniumlösung angezeigt wird. Darauf wird das Kupplungsgemisch mit 50 ml 20%iger Schwefelsäure angesäuert und mit 100 ml Chlorbenzol 5 min gut durchgeschüttelt. Nach dem Klären der Schichten filtriert man die Chlorbenzollösung durch ein dickes Faltenfilter und chromatographiert das gesamte Filtrat bzw. einen aliquoten Teil davon auf folgende Weise: Ein Chromatographierrohr** wird am unteren Ende durch einen kleinen Wattebausch verschlossen und darauf eine Anschlämmung von Aluminiumoxyd in Chlorbenzol gegeben. Benutzt wird ein von Merck, Darmstadt, geliefertes, nach Brockmann standardisiertes Al_2O_3, welches durch Zusatz von 4% Wasser auf eine schwächere Absorptionsstufe eingestellt wird.

Nachdem sich das Al_2O_3 abgesetzt hat, gibt man die erforderliche Menge der Chlorbenzollösung auf die Säule, spült mit etwas Chlorbenzol nach, verschließt das Rohr durch einen Tropftrichter, läßt daraus Chlorbenzol nachtropfen und entwickelt auf diese Weise das Chromatogramm. Wenn man dafür sorgt, daß immer eine mindestens 1 cm hohe Chlorbenzolschicht über der Al_2O_3-Säule steht, in welche das Eluiermittel tropft, so wird ein Aufwirbeln der oberen Säulenschicht und somit das Verzerren der Zonen vermieden.

Eine breite braune Vorzone (Zone 1), bestehend aus p- und m-Kresolmonoazofarbstoff, läuft schnell ab. Darüber erscheint mit weitem Abstand, d. h. getrennt

* Herstellung der Diazolösung siehe am Schluß der Vorschrift.

** Von 25 cm Länge und 3,5 cm Durchmesser bei Anwendung der gesamten Chlorbenzollösung bzw. 2 cm Durchmesser für einen aliquoten Teil dieser Lösung.

durch eine farblose Zwischenzone, die blau bis blauschwarz aussehende o-Kresolfarbstoffzone (Zone 3) und wiederum gut getrennt darüber, ebenfalls blauschwarz aussehend, eine weitere m-Kresolfarbstoffzone (Zone 4). Beim weiteren Eluieren mit Chlorbenzol kann die o-Kresolzone für sich aufgefangen werden, wofür in den meisten Fällen 200 ml Eluat ausreichen (= Eluat I).

Manche Kresolgemische entwickeln zwischen der braunen Vorzone (1) und der o-Kresolzone (3) eine ebenfalls graublau aussehende Zone (Zone 2), die mit der o-Kresolzone verwechselt werden kann, wenn z. B. in orthoarmen Kresolgemischen die o-Kresolzone nur schwach ausgebildet ist oder ganz fehlt. In Zweifelsfällen geben Mischchromatogramme der Eluate der Zonen 2 oder 3 mit reinem o-Kresolfarbstoff schnelle Aufklärung. Man verfährt hierzu folgendermaßen:

Nachdem das Eluat einer der beiden Zonen auf 200 ml aufgefüllt ist, mischt man einen aliquoten Teil des Eluates mit o-Kresolfarbstoff, den man zuvor durch Chromatographieren über Al_2O_3 mit 4% Wasserzusatz gereinigt hat, und gibt das Gemisch über eine Al_2O_3-Säule. Entstehen beim Entwickeln des Chromatogramms mit Chlorbenzol *zwei* gut voneinander getrennte, gleichfarbige Zonen, so enthält das zum Mischchromatogramm verwendete Eluat die fremde Zone. Bildet sich dagegen hierbei nur *eine* Zone, so enthält das Eluat die zu bestimmende o-Kresolzone, und mit dieser Lösung wird weitergearbeitet. Da sie für die Messung noch nicht rein genug ist, wird sie durch Chromatographieren über ein aktiveres Al_2O_3 gereinigt. Je nach Menge des o-Kresolfarbstoffes gibt man den gesamten Rest des Eluates oder einen aliquoten Teil über eine 4—5 cm hohe Säule von Al_2O_3 von 2 cm Durchmesser, dem kein Wasser zugesetzt ist. Nach dem Einsickern der Chlorbenzollösung (Eluat I) spült man mit etwas Isopropanol, das vorher über Ätzkali destilliert worden ist, und 0,5—1% Wasser enthalten soll. Der Alkohol soll frei von Säuren sein. Mit diesem Isopropanol läuft eine orange bis rot gefärbte Zone ab. Wenn man dann mit Preßluft die Hauptmenge Alkohol von oben aus der Säule drückt, das Rohr* mit dem oberen Teil nach unten dreht, so gleitet die Säule ohne zu zerreißen aus dem Rohr. Dann wird mittels eines Spatels die o-Zone aus der Säule herausgeschnitten, in einen Glasfrittentiegel gebracht und der Farbstoff mit einer Mischung von 75 ml Isopropanol, 25 ml Wasser und 1 ml n Natronlauge unter Benutzung der Saugpumpe herausgewaschen. Das Filtrat wird mit dem Isopropanolgemisch zu 100 ml aufgefüllt und die Extinktion dieser Lösung in einem geeigneten Gerät bei Wellenlänge 570 mμ gemessen.

3. Ausrechnungsbeispiel. Es seien 5 g (= Einwaage) Kresolgemisch zu 1000 ml (= a) gelöst, hiervon 20 ml (= b) gekuppelt und mit 100 ml (= c) Chlorbenzol ausgeschüttelt worden. Von dieser Chlorbenzollösung seien 40 ml (= d) zum ersten Male chromatographiert, das Eluat I auf 200 ml (= e) aufgefüllt, davon 100 ml (= f) zum zweiten Male chromatographiert und das Eluat II auf 100 ml (= g) aufgefüllt worden. Gemessen wurde die Extinktion E in einer Küvette von h cm Schichtdicke.

Dann ist bei einer molaren Extinktion von 21000:

$$\frac{E}{h} \cdot \frac{\text{Mol. Gew.}}{\text{Mol. Ext.}} \cdot \frac{g}{1000} \cdot \frac{e}{f} \cdot \frac{c}{d} \cdot \frac{a}{b} \cdot \frac{100}{\text{Einwaage}} =$$

$$\frac{E}{h} \cdot \frac{108}{21000} \cdot \frac{100}{1000} \cdot \frac{200}{100} \cdot \frac{100}{40} \cdot \frac{1000}{20} \cdot \frac{100}{5} =$$

$$\frac{E}{h} \cdot 2{,}571 = \% \text{ o-Kresol.}$$

* Falls ein Schliffrohr benutzt wird, darf unter der Schliffhülse keine Ausbuchtung vorhanden sein.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	Zur Kupplung angewandte Menge		% o-Kresol zu einem Gemisch von 60% m- und 40% p-Kresol zugesetzt	Ausgeschüttelt m. Chlorbenzol	Davon über Säule I	Eluat I			Eluat II	Küvette	E	Daraus berechnet molare Extinktion	Gefunden % o-Kresol (mit mittlerer molarer Extinktion berechnet)
						Gesamt	Davon über Säule II						
	Kresolgemisch g	darin enthalten o-Kresol g		ml	ml	ml	ml	o-Kresol µg	ml	cm	gemessen		
1	0,05	0,005	10,0	100	20	200	50	250	100	1,0	0,49	21200	= 10,1
2	0,05	0,005	10,0	100	20	200	25	125	100	1,0	0,252	21600	10,3
3	0,05	0,0025	5,0	100	25	400	200	312,5	100	1,0	0,6	20700	4,9
4	0,10	0,0025	2,5	100	40	200	50	250	100	1,0	0,51	22000	2,6
5	0,10	0,0025	2,5	100	40	200	50	250	100	1,0	0,48	20700	= 2,5
6	0,10	0,001	1,0	100	40	200	100	200	100	1,0	0,375	20300	= 1,0
7	0,10	0,001	1,0	100	40	200	100	200	100	1,0	0,375	20300	= 1,0
8	0,2	0,001	0,5	100	50	400	200	250	100	1,0	0,46	20000	= 0,5
9	0,2	0,0005	0,25	100	90	800	800	450	100	1,0	0,88	21000	= 0,25
10	0,2	0,0002	0,10	100	90	600	600	180	100	1,0	0,35	21000	= 0,1
											Mittel:	21000	
11	0,2	0,0002	0,10	100	90	Gesamt		180	100	1,0	0,525		= 0,13
12	0,2	0,0001	0,05	100	90	„		90	100	1,0	0,22		= 0,06
13	0,2	0,00005	0,025	100	90	„		45	100	1,0	0,13		= 0,04
14	0,187	0,00005	0,027	100	90	„		45	100	5,0	0,38		= 0,02

Herstellung der 0,1 n Lösung von diazotiertem 4-Nitranilin. 6,9 g p-Nitranilin 100%ig, welches einen Erstarrungspunkt von mindestens 147,4° C haben soll, werden in einem Becherglas mit 32 ml Salzsäure (1,16) und etwa 100 ml Wasser unter Erwärmen gelöst. Nach dem Abkühlen auf 5° C durch Einstellen in Eiswasser fügt man in *einem Guß* 50 ml 1 n Natriumnitritlösung hinzu, die gleichfalls vorher auf 5° C abgekühlt war. Nach 1—2 min ist die Diazotierung beendet. Sollte dann noch etwas Nitritüberschuß nachweisbar sein, wird dieser durch Zusatz von etwas Amidosulfosäure oder Harnstoff fortgenommen. Man füllt die Lösung zu 500 ml auf und bewahrt sie unter Eiskühlung auf. Vor dem Gebrauch wird die Diazolösung durch ein trockenes Faltenfilter filtriert.

Zusammenfassung.

Es wird eine Analysenmethode beschrieben zur Bestimmung kleiner Mengen o-Kresol in Mischungen mit m- und p-Kresol, welche außerdem noch kleine Mengen Phenol, o-Äthylphenol, sowie von Xylenolen enthalten können. Die Methode beruht auf folgender Grundlage. Die Phenole werden mit diazotiertem p-Nitranilin gekuppelt, das Farbstoffgemisch auf Al_2O_3-Säulen chromatographiert und der abgetrennte o-Kresolfarbstoff mit einem geeigneten Photometer gemessen. Mengen von einigen Prozenten o-Kresol bis herunter zu weniger als einem Zehntelprozent lassen sich mit dieser Methode exakt bestimmen, ohne daß die obengenannten Beimengungen stören.

Der Verfasser dankt dem Leiter des Laboratoriums Herrn Dr. E. van Hulle für wertvolle Ratschläge, Herrn Dr. H. Hoyer für die ultrarotspektrographischen Bestimmungen mit dem Doppelstrahlapparat Modell 21 der Perkin-Elmer Corp. und Herrn Dr. A. Wadenklee für die Nachprüfung der übrigen Methoden, insbesondere die eingehende Bearbeitung der Kondensationsmethode mit Benzaldehyd.

Literatur.

[1] Borgmann, W., u. G. A. Hunold: Z. Hyg. Infektionskrankh. **133**, 26 (1951). — [2] Haslam, J., and D. C. M. Squirrell: Analyst (London) **77**, 71 (1952); vgl. diese Z. **138**, 225 (1953). — [3] Potter, J. M., and H. B. Williams: J. Soc. chem. Ind. **51**, Transact. 59 (1932); vgl. diese Z. **93**, 237 (1933). — [4] Wurzschmitt, B.: diese Z. **129**, 233 (1949).

Dr. H. Stoltenberg, Farbenfabriken Bayer AG, Org.-analyt. Lab., Leverkusen.

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Aachen.

Komplexometrische Bestimmung von Pyramidon (Dimethylamino-phenyldimethylpyrazolon) in pharmazeutischen Zubereitungen.

Von

W. Groebel und E. Schneider.

(Eingegangen am 22. März 1955.)

Pyramidon bildet den wesentlichen Anteil einer großen Anzahl von Arzneimitteln. Seine quantitative Bestimmung muß daher in den meisten Fällen in Gegenwart anderer organischer Verbindungen, wie Milchzucker, Stärke, Barbitursäurederivate, Chloral, Coffein, Phenacetin, Codein und Acetylsalicylsäure, um nur einige zu nennen, durchgeführt werden. Im Laufe der Zeit sind die mannigfaltigsten Methoden empfohlen worden, die auf gravimetrischen, acidimetrischen, oxydimetrischen oder colorimetrischen Verfahren beruhen. Gute Übersichten über diese maßanalytischen Methoden findet man bei Schulek[2] sowie Poethke u. Horn[1]. Naturgemäß ist die Anwendungsfähigkeit der genannten Methoden begrenzt.

Die von uns gefundene Bestimmung beruht darauf, daß das Pyramidon als Cadmium-Pyramidonrhodanid-Komplex, der von Souchay[3] angegebenen Zusammensetzung $Cd(Py)(SCN)_4$, gefällt und der Cadmiumgehalt des Niederschlags mit Komplexon III titriert wird. Da der Niederschlag in reinem Wasser noch merklich löslich ist, muß zu seinem Auswaschen eine gesättigte Lösung des Cadmium-Pyramidonrhodanid-Komplexes verwendet werden. Gegenüber den oxydimetrischen Verfahren besitzt diese Methode den Vorteil, auch in Gegenwart anderer leichtoxydierbarer Stoffe anwendbar zu sein. Basische Stoffe, die bei den meisten acidimetrischen Bestimmungen miterfaßt werden, stören ebensowenig. Die anfangs erwähnten Verbindungen stören bei unserm Verfahren nicht, dagegen dürfen Chininsalze, Antipyrin und Novalgin nicht zugegen sein. Das Pyramidon läßt sich nach dem vorgeschlagenen Verfahren in Pyramidon- (Dimethylamino-phenyldimethylpyrazolon), Veramon-, Trigemin-, Doralgin-, Compral-, Cibalgin- und Irgapyrin-Tabletten bestimmen.

Versuchsteil.

Reagentien.

1. Fällungsreagens. 5 g Cadmiumchlorid und 65 g Ammoniumrhodanid werden in 100 ml Wasser gelöst.

2. *Waschwasser.* 13,0 g Ammoniumrhodanid werden in 20 ml Wasser gelöst und mit dem noch feuchten aber chloridfrei gewaschenen $Cd(Py)(SCN)_4$-Komplex gesättigt und filtriert.

3. *Pufferlösung.* 13,5 g Ammoniumchlorid und 88 ml konzentriertes Ammoniak werden mit Wasser zu 250 ml gelöst.

4. *Indicator.* Eriochromschwarz T wird mit Natriumchlorid 1:400 staubfein verrieben.

5. *Komplexon III-lösung; 0,05 molar.* 18,615 g Komplexon III (Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure) werden im Meßkolben zu 1000 ml gelöst.

Durchführung.

Eine 250–300mg Pyramidon entsprechende Menge wird in 5–10 ml Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und mit 20 ml Fällungsreagens versetzt. Nach Zugabe von 2 Tropfen Methylrotlösung wird mit 1 n Natronlauge neutralisiert. Der Niederschlag wird nach 1½—2 Std quantitativ in einen G3-Filtertiegel gebracht, scharf abgesaugt und dreimal mit je 5 ml Waschwasser gewaschen. Dann wird der Niederschlag in 5 ml konz. Ammoniak gelöst, abgesaugt und der Tiegel anschließend mit 50 ml Wasser nachgewaschen. Nach Zusatz einer Spatelspitze Indicatorverreibung, 2—3 ml Pufferlösung und Verdünnen auf etwa 100 ml wird das weinrote Filtrat mit 0,05 molarer Komplexon III-lösung bis zum Umschlag nach stahlblau titriert, wobei gegen Ende die Titration langsam durchgeführt werden muß.

1 ml 0,05 m Komplexon III-lösung entspricht 11,57 mg Pyramidon.

Liegt eine stärkehaltige Tablettenmasse vor, so wird zunächst mit 10 ml verd. Salzsäure gekocht, bis eine klare Lösung entsteht. Nach dem Abkühlen neutralisiert man zunächst annähernd mit festem Natriumcarbonat, dann genau mit 1 n Natronlauge gegen Methylrotlösung. Die weitere Bestimmung erfolgt wie oben angegeben.

Einige Versuchsergebnisse sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Man erkennt, daß die angewandten mit den gefundenen Mengen Pyramidon sehr befriedigend übereinstimmen.

Tabelle 1.

Einwaage Pyramidon mg	zugesetzt	Verbrauch Komplexon III-lösung ml	gefunden Pyramidon	
			mg	%
304,6	—	26,40	305,3	+ 0,23
230,0	—	19,80	229,0	— 0,44
207,5	—	18,00	208,2	+ 0,34
193,5	174 mg Veronal	16,65	192,6	— 0,47
260,5	190 mg Veronal	22,60	261,4	+ 0,35
233,3	164 mg Veronal	20,15	233,1	— 0,09
273,0	150 mg Coffein	23,70	274,1	+ 0,40
225,5	168 mg Coffein	19,55	226,1	+ 0,27
220,7	167 mg Coffein	19,10	220,9	+ 0,09
252,0	137 mg Chloral	21,90	253,3	+ 0,52
225,1	106 mg Chloral	19,50	225,5	+ 0,18
216,0	209 mg Chloral	18,65	215,7	— 0,14
300,0	4 g Glycerin	25,75	297,8	— 0,73
300,0	4 g Glycerin	25,60	296,0	— 1,35

Tabelle 2.

Einwaage Tabl. Masse mg	Art der Tabletten	Verbrauch Komplexon III-lösung ml	gefunden Pyramidon		Mittl. Tablettengewicht mg	Pyramidon in %	
			mg	%		angegeben	gefunden
382,0	Pyramid. 0,3	22,50	295,5	77,35			
452,0	Pyramid. 0,3	30,15	348,7	77,32	390,4	76,84	77,34
746,0	Compral	24,95	288,5	38,68			
915,0	Compral	30,65	354,5	38,74	708,3	38,50	38,71
455,5	Cibalgin	27,90	322,6	70,83			
406,0	Cibalgin	24,90	288,0	70,93	298,7	73,73	70,88
802,0	Irgapyrin	21,40	247,5	30,86			
672,0	Irgapyrin	18,00	208,5	31,03	397,5	31,45	30,95
591,5	Trigemin	23,35	270,0	45,65			
571,0	Trigemin	22,50	260,2	45,57	302,1	45,10	45,61
380,0	Doralgin	22,50	260,0	68,47			
348,5	Doralgin	20,50	237,1	68,03	359,8	—	68,25
Reinsubstanz				Pyramidon ber. mg		Fehler %	
404,0	Veramon	24,95	288,7	289,0		—0,10	
317,0	Veramon	19,55	226,1	226,5		—0,18	

Literatur

[1] Poethge, W. und D. Horn: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **94**, 41 (1955). — [2] Schulek, E., und P. Menyhárth: diese Z. **89**, 426 (1932). — [3] Souchay, P.: Bull. Soc. chim. France, Mém. **5** (7) 869 (1940).

Dozent Dr. E. Schneider, Organ-chem. Inst., Technische Hochschule Aachen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Die Identifizierung von Phenol bzw. Formaldehyd läßt sich nach E. Hough[1] auf die Reaktion zwischen Phenol und Hexamethylentetramin (Urotropin) gründen, bei der sich nadelförmige Kristalle einer Doppelverbindung bilden. Den *Phenolnachweis* führt man am besten auf einem Uhrglas aus, indem man 3—4 Tropfen gesättigter Hexamethylentetraminlösung in Wasser 1 ml Prüflösung zusetzt. Phenol ist in wäßriger Lösung so bis zu einer Konzentration von 4% herab nachweisbar. Im allgemeinen erscheinen die Kriställchen binnen 5—10 min. Man beobachtet zweckmäßig durch eine Lupe. Die Verbindungen der Kresole kristallisieren schwieriger als die Phenolverbindung. Liegt ein Phenol-Kresolgemisch vor, so schüttelt man es mit

[1] Analyst (London) **79**, 388 (1954). Grammar School, Prescot, Lancs. (England).

Wasser und läßt die phenolische Schicht absetzen. In 1 ml der wäßrigen Schicht kann man Phenol wie oben nachweisen, auch wenn 40% Kresole in der Probe vorhanden sind. — *Zum Nachweis von Formaldehyd* bringt man 0,05 g Phenolkriställchen auf ein Uhrglas, fügt gerade ausreichend 1 : 1 verdünntes Ammoniak (D 0,880) und tropfenweise Wasser bis zum Auflösen zu. Von der zu prüfenden Formaldehydlösung setzt man bis zu etwa 10 Tropfen zu. Bei Trübung der Lösung klärt man mit 1—2 weiteren Tropfen Ammoniak. Die charakteristischen Nadeln werden wie beim Phenolnachweis beobachtet. Formaldehyd ist der einzige Aldehyd, der die Reaktion liefert. Man kann ihn bis zur Konzentration von 4% herab nachweisen.

H. Freytag.

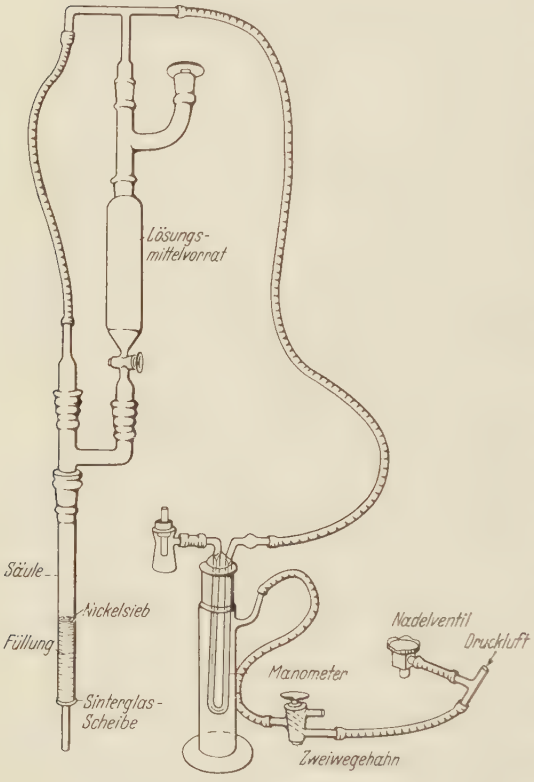


Abb. 1. Chromatographiergerät nach Sweeney und Bultman.

Die Trennung der Phenole mittels Verteilungschromatographie im System iso-Octan und Wasser an Kieselsäure wurde in bezug auf den Einfluß des Wassergehalts von T. R. Sweeney und J. D. Bultman[1] untersucht. Es wurde dazu das abgebildete Chromatographiergerät benutzt (Abb. 1). — *Arbeitsweise.* 12 g Kieselsäure verreibt man in einem Trockenschrank mit der gewünschten Wassermenge und gibt in die Säule. Dann setzt man iso-Octan zu, befreit durch Zusammendrücken mit einem Glasstab von Luftblasen (wobei man dafür sorgt, daß immer eine überstehende Schicht iso-Octan vorhanden ist) und verdichtet schließlich die Kieselsäure unter einem Luftdruck von 150 mm Hg, während man 30—40 ml Lösungsmittel sammelt. Auf die Adsorbensschicht setzt man ein feines Nickelsieb und stellt den Druck so ein, daß aus der Säule 1 ml Lösungsmittel je Minute abfließt. Wenn der Lösungsmittelspiegel das Sieb erreicht hat, ist die Säule zur Aufnahme der Probe vorbereitet. Man gibt nun 3 ml der Lösung (1 μMol ml) zu und stellt gleichzeitig das erste der kalibrierten Reagensgläser zur Aufnahme der 5 ml-Fraktionen unter die Säule. Wenn nach Ansetzen des Drucks die Probelösung im oberen Ende der Säule verschwunden ist, läßt man jeweils 2 ml reines Lösungsmittel nachfließen und reguliert Druck und Zufluß so, daß das Abfließen mit konstanter Geschwindigkeit erfolgt. Die Absorption jeder Fraktion mißt man in einer 1 cm-Quarzzelle bei

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1358—1363 (1953). Naval Res. Lab., Washington, D. C.

geeigneter Wellenlänge mit dem Beckman-Spektralphotometer. – Verschiedene Diagramme veranschaulichen die Untersuchungsergebnisse. H. Freytag.

Eine Unterscheidung von chelatbildenden und nichtchelatbildenden Phenolen gründen S. Soloway und P. Rosen[1] auf die verschiedene Beständigkeit der Eisenchelatkomplexe gegen Erniedrigung des p_H-Wertes. – *Ausführung.* Löst oder suspendiert man 20 mg feste oder 2 Tr. flüssige Phenolsubstanz in 1,5 ml Wasser, Methanol, Benzol, Diäthyläther oder 2,2′-Dichlordiisopropyläther, fügt 1 Tr. Eisen(III)-chloridlösung in jeweils demselben Lösungsmittel (10 g wasserfreies $FeCl_3$ in 100 ml wenn löslich, sonst gesättigte Lösung) und 1 Tr. Pyridin hinzu, so entstehen in allen Fällen die farbigen Eisen-Phenolkomplexe. Säuert man aber mit 2 Tr. Eisessig an, so bleibt die Färbung nur bei den chelatbildenden Phenolen bestehen. — *Andere Ausführung.* 1 Tr. 10%ige Eisenchloridlösung und 1 Tr. Pyridin gibt man in 1,5 ml Wasser oder Methanol. Im Wasser entsteht sofort ein Niederschlag von Eisenhydroxyd, im Methanol erst beim Erhitzen zum Sieden. Fügt man weiter 20 mg oder 2 Tr. der zu prüfenden Substanz dazu und säuert mit 2 n wäßriger bzw. methanolischer Salzsäure an bis zu einem Tr. Überschuß über die zum Auflösen des überschüssigen Eisenhydroxyds nötige Menge, so bleibt nur bei den chelatbildenden Phenolen die Färbung erhalten. Bei beiden Ausführungsweisen setzt man Blindproben ohne Phenol mit an. F. Neumann.

Die Trennung einiger Phenole durch chromatographische Adsorptionsanalyse gelingt nach J. Valentin und K. Luthardt[2] an mit Eisen(III)-chlorid beladenen Aluminiumoxydsäulen, die hergestellt werden, indem man Aluminiumoxyd (standardisiert nach Brockmann) mit ätherischer Eisen(III)-chloridlösung durchrührt, die farblos gewordene Lösung abgießt und den Rückstand bei 40° C trocknet. Das Absorptionsmittel, das 1,75 mg Fe^{III} je Gramm Al_2O_3 enthalten soll, wird in Adsorptionsröhrchen 200 · 8 mm eingefüllt, die unten mit einer Glasfilterplatte G_3 abgeschlossen sind. Die Phenole werden in ätherischer Lösung auf die Säule aufgebracht und mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe durchgesaugt. Die Phenole mit 2 Hydroxylgruppen in Orthostellung (Brenzcatechin, Pyrogallol, Oxyhydrochinon) bilden mit dem Eisen der Aluminiumoxydsäule dunkelgraue Komplexverbindungen, die mit Äther oder anderen organischen Lösungsmitteln nicht eluierbar sind. Resorcin, Hydrochinon und Phloroglucin dagegen werden mit weinroter Farbe adsorbiert und können mit Äther eluiert werden. Ätherische Lösungen der Gemische eines Phenols mit orthoständigen OH-Gruppen mit einem der letztgenannten Phenole bilden auf der Säule zunächst eine dunkle Farbzone aus, die sich beim Aufgeben von Äther bald in eine obere dunkelgraue Zone der o-Phenole und eine darunter befindliche weinrote Zone aufteilt. Beim Entwickeln mit Äther wird die weinrote Zone von der dunklen Farbzone ins Eluat verdrängt. Aus dem Eluat kann das verdrängte Phenol durch Abdestillieren des Äthers schmelzpunktrein erhalten werden. Auf diese Art gelingen quantitative Trennungen folgender Stoffe: Brenzcatechin von Resorcin oder Hydrochinon, Pyrogallol von Resorcin, Hydrochinon oder Phloroglucin, Phloroglucin von Hydrochinon, Pyrogallol von Phloroglucin *und* Hydrochinon. Die Stoffpaare Hydrochinon–Resorcin, Phloroglucin–Resorcin, Phloroglucin–Brenzcatechin, Brenzcatechin–Pyrogallol lassen sich nicht trennen. A. Kurtenacker.

Ein Verfahren zur Bestimmung von o-, m- und p-Kresolen in Gemischen, das auf der UV-spektrophotometrischen Messung der in Isooctan gelösten Kresole beruht, einfach und rasch auszuführen ist und als Routineanalyse benutzt werden

[1] Analyt. Chemistry **25**, 595–598 (1953). City College, New York (USA).

[2] Pharmazie 9, 550—554 (1954). Univ. Greifswald.

kann, haben G. E. Carney und J. K. Sanford[1] ausgearbeitet. Die für Meßzwecke geeignetste Absorption wurde für m-Kresol bei 2728, für o-Kresol bei 2774 und für p-Kresol bei 2858 Å gefunden. Alle Substanzen stören, die unter gleichen Bedingungen zwischen 2715 und 2860 Å absorbieren. Das Beer-Lambertsche Gesetz gilt bei Absorptionen zwischen 0,5 und 0,9 bei den jeweils charakteristischen Wellenlängen. Zur *Ausführung* löst man 0,5 g der zu untersuchenden Probe in Isooctan und verdünnt mit diesem Lösungsmittel bis zu einer Konzentration von etwa 0,05 g/Liter. Hierauf mißt man die Absorption bei den erwähnten 3 Wellenlängen sowie bei 3000 Å gegen Isooctan. Lösungen mit einer Absorption, die größer als 0,003 bei 3000 Å ist, werden als verunreinigt verworfen. Die Konzentrationen der 3 Kresolisomeren errechnet man dann aus folgenden Gleichungen:

$$C_o = -0{,}1222\ A_{2728} + 0{,}1918\ A_{2774} - 0{,}05945\ A_{2858};$$
$$C_m = +0{,}1958\ A_{2728} - 0{,}2027\ A_{2774} - 0{,}01219\ A_{2858};$$
$$C_p = -0{,}00465\ A_{2728} + 0{,}00239\ A_{2774} + 0{,}05345\ A_{2858}.$$

An Hand von 5 synthetischen Proben, die die Isomeren in verschiedenen Mengenverhältnissen enthielten, ergab sich ein größter absoluter Fehler von 1,6%. Die berechnete Standardabweichung betrug für o-, m- und p-Kresol 0,736, 1,03 und 0,283%. H. Freytag.

Hydrochinon und p-Methylaminophenolsulfat (Metol) bestimmen N. H. Furman und R. N. Adams[2] durch *coulometrische Titration* bei der die Oxydation durch elektrolytisch erzeugtes Cer(IV) benutzt wird. Die verwendete Apparatur ist schon von W. D. Cooke, Ch. N. Reilley und N. H. Furman[3] beschrieben worden. Indicatorelektrode ist eine 1 cm²-Platin-Iridiumfolie, Bezugselektrode eine gesättigte Bleiamalgam-Bleisulfat/2 m Schwefelsäure-Elektrode[4]. Den mit einer Capillarspitze versehenen Seitenarm dieser Elektrode verstopft man mit einem mit Schwefelsäurelösung befeuchteten Filterpapier. Die Generatoranode besteht aus einer 2 cm²-Platin-Iridiumfolie, die Generatorkathode, ein kleiner Platindraht, befindet sich in einem mit 2 molarer Schwefelsäure gefüllten Glasgefäß. Zur *Durchführung der Bestimmung* bringt man 20 ml Cer(III)-lösung (90 ml gesätt. Cer(III)-sulfatlösung + 10 ml 85%ige Phosphorsäure) in die Titrationszelle, leitet 2—3 min Stickstoff durch die Lösung, schaltet den Generatorstrom ein und bringt durch Erzeugung von Cer(IV) das Potential der Indicatorelektrode auf 1,00 V (bezogen auf die n Wasserstoffelektrode). Falls das Potential überschritten wird, stellt man es mit sehr verdünnter Eisen(II)-sulfatlösung wieder ein. Nun fügt man die Probelösung mit Hilfe einer 1 ml-Injektionsspritze zu, schaltet wieder den Generatorstrom ein und erzeugt Cer(IV), bis der Indicatorstrom wieder absinkt. Die dazu notwendige Zeit wird an der Stoppuhr abgelesen. Die Fehler bei der Hydrochinonbestimmung (1,28—288,1 μg) schwanken zwischen −3,2 und +3,5%, bei der des Metols (4,46—110,4 μg) zwischen −2,1 und +10%. H. Freytag.

Zur Mikrobestimmung von Pikrinsäure in Pikraten wurden von P. R. W. Baker[5] drei verschiedene Methoden untersucht. Weder das Verfahren von A. Bolliger[6]

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1417—1418 (1953). Allied Chemical & Dye Corp., Glenolden, Pa. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1564—1565 (1953). Univ. Princeton, N. J. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **23**, 1662 (1951); vgl. diese Z. **137**, 370 (1952/53).

[4] Adams, R. N., Ch. N. Reilley and N. H. Furman; Analyt. Chemistry **25**, 1160 (1953); vgl. diese Z. **144**, 199 (1955).

[5] Analyst (London) **79**, 289—292 (1954). Wellcome Res. Lab., Beckenham, Kent.

[6] Analyst (London) **64**, 416 (1939); siehe auch diese Z. **105**, 45 (1936).

(Titration mit Methylenblau) noch die Titrationsmethode mit Natronlauge und Äthyl-bis-2,4-dinitrophenylacetat als Indicator[1] sind allgemein anwendbar. Letztere Methode wird nur für die Serienanalyse von Pikraten nichtbasischer Substanzen empfohlen. Dagegen ist die Nitronmethode für alle Verbindungen geeignet. In Anlehnung an das Makroverfahren von M. Busch und G. Blume[2] wird hierfür folgende *Arbeitsvorschrift* gegeben: 8 – 10 mg der Probe löst man in 10 ml Wasser, fügt 2—3 Tr. 2 n Schwefelsäure und 1 ml Nitronreagens (5% in 5%iger Essigsäure, vor Gebrauch zu filtrieren) zu, erhitzt 5 min auf dem Dampfbad und läßt 2 Std stehen. Dann filtriert man durch einen Glasfiltertiegel, wobei man zum Überführen des Niederschlages nur Wasser verwendet, und trocknet bei 105° C. 1 mg Nitronpikrat entspricht 0,4231 mg Pikrinsäure. Die Bestimmung wird von folgenden Anionen gestört: Chlorid, Bromid, Jodid, Chlorat, Perchlorat, Nitrit, Nitrat, Chromat, Oxalat und Salicylat. Die Löslichkeit von Nitronpikrat wurde mit 1:800000 bestimmt.

Th. Beryhan.

Die zur Bestimmung aromatischer Amine durch Diazotierung und Kupplung zu Azofarbstoffen erforderlichen Reaktionsbedingungen wurden von H. Langecker[3] systematisch untersucht. Die Kupplung erfolgte bei saurer Reaktion mit α-Naphthylathylendiamin[4], bei alkalischer mit α-Naphthol. Vergleichssubstanz war p-Aminobenzoesäure. Unter den optimalen Bedingungen liefern p-Aminobenzoesäure, Novocain, Sulfanilsäure, Sulfonamide, 3,5-Dijod-4-aminophenoxyessigsäure in saurer und alkalischer Lösung 100%ige Farbstoffausbeute. Bei o-Aminobenzoesäure ist die Farbstoffausbeute nur in saurer Lösung, bei Dijod-m-aminomandelsäure nur in alkalischer Lösung quantitativ. Von den anderen untersuchten Stoffen geben o-Phenylendiamin, Trijod-m-aminophenol und 2,4,6-Jod-3-aminophenylpropionsäure keinen Azofarbstoff, bei weiteren ist die Farbstoffausbeute unvollständig. — *Ausführung.* 2 ml 0,07—0,14 mMol neutraler Lösung werden nach Säure- und Wasserzugabe (meist 0,008—2,4 n Salzsäure, bei den Jodverbindungen auch 2,0 n Essigsäure) eisgekühlt und mit 2 ml 0,5%iger $NaNO_2$-Lösung 2 min geschüttelt. Hierauf versetzt man mit 2 ml 1%iger Ammoniumsulfamidatlösung, nach 2 min langem Schütteln mit 2 ml 1%iger Lösung von α-Naphthyläthylendiaminlösung, füllt auf 25 ml auf und colorimetriert nach $^1/_2$ Std mit Grünfilter VG 2 (Havemann-Colorimeter). Für die Kupplung mit 10 Tropfen 10%iger alkoholischer α-Naphthollösung wird die Lösung auf eine Endkonzentration von 0,5 n Lauge eingestellt.

H. Freytag.

Zur Identifizierung primärer aromatischer Amine untersuchten Z. J. Allan und F. Mužík[5] die Absorptionsspektren der Azofarbstoffe, die durch Kupplung der diazotierten Amine mit *R-Salz* bzw. mit *Resorcin* gewonnen werden. — *Arbeitsweise. A. Diazotierung.* 5—10 mg der zu prüfenden *Amine* werden mit 2—3 Tr. Wasser, 5 Tr. 2,5 n Salzsäure und 1—2 Tr. 2,5 n Natriumnitritlösung versetzt (Reaktion mit Kongo- und mit Kaliumjodid-Stärkepapier). *Sulfonierte Amine* löst man in einigen Tropfen Wasser mit 1—2 Tr. 2,5 n Natronlauge und fügt dann 6—7 Tr. 2,5 n Salzsäure und sofort 1—2 Tr. 2,5 n Nitritlösung zu. Wenig löslich sulfonierte Amine löst man in Natronlauge, setzt 2 Tr. der Nitritlösung zu und gießt in 7 Tr. 2,5 n Salzsäure. *Aminoanthrachinone* löst man in 1—2 Tr. konz. Schwefelsäure, gießt 1 ml Wasser mit 0,6 g Natriumxylensulfonat und dann die Nitritlösung zu.

[1] Fehnel, E. A., u. E. D. Amstutz: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 53 (1944).
[2] Z. angew. Chem. **21**, 354 (1908); vgl. diese Z. **51**, 517 (1912).
[3] Biochem. Z. **324**, 214—216 (1953). Schering A.G., Berlin-West.
[4] Bratton, A. G., and E. K. Marshall: J. biol. Chemistry **128**, 537 (1939).
[5] Chem. Listy **47**, 380—391 (1953) [Tschechisch]. Organ.-techn. Lab., Pardubice-Rybitví (ČSR.).

Gewisse *Aminonaphthole* (z. B. α-Amino-2,3-6-naphtholdisulfosäure) werden diazotiert, indem man zu ihrer neutralen Suspension 1 –5 Tr. einer 1%igen Lösung von $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, dann 1 –2 Tr. 2,5 n Nitritlösung, nach einer Weile 1 Tr. 2,5 n Essigsäure und langsam 5 Tr. 2,5 n Salzsäure hinzufügt. *o-* und *m-Phenylendiamin* und deren Derivate diazotiert man in einigen Tropfen eines Gemisches von Nitrosylschwefelsäure und Schwefelsäure und verdünnt mit einem Stückchen Eis. *1,4-Naphthylendiamin* läßt sich nicht diazotieren, es wird oxydiert. Den Nitritüberschuß beseitigt man durch einige Tropfen Sulfaminsäure unter Kühlung. – *B. Kupplung.* Zur sauren Lösung oder Suspension der Diazoverbindung setzt man 1 ml 15%ige R-Salzlösung. *p-Phenylendiamin* alkalisiert man mit festem Natriumcarbonat und erwärmt etwa 5 min auf 50 –70° C. Die Azoverbindung fällt eventuell nach Natriumchlorid- oder Salzsäurezusatz aus. Im Falle von *disulfonierten Aminen* muß man mit konzentrierten Lösungen arbeiten und gegebenenfalls mit Resorcin in der Kälte unter Sodazusatz kuppeln. Zusatz von Natronlauge oder Erwärmung kann notwendig sein. *2-Diazo-6-phenylamino-1-naphthol-3-sulfosäure* muß mit Resorcin im Überschuß mit etwas Natronlauge gekocht werden. — *C. Absorptionsmessung.* Einen kleinen Teil der abfiltrierten Azofarbstoffe löst man in 97%iger Schwefelsäure und mißt sofort, spätestens nach 5 min, die maximale Absorption im Sichtbaren (Genauigkeit $\pm 0{,}1$ mμ, bei breiteren Banden ± 1 mμ). — Die Methode von F. M. Rowe und C. Levin[1] für den gleichen Zweck ist für die Praxis ungeeignet. H. Freytag.

Eine neue Mikromethode zur Bestimmung von Anilin und anilinabspaltenden Stoffen beschreiben K. W. Merz und A. Kammerer[2]. Es handelt sich um eine Abänderung des colorimetrischen Verfahrens von F. Micheel und J. Schierholt[3], das sich zwar für die Bestimmung von Anilinmengen bis 1,5 mg bei einer Reaktionzeit von 1 Std als geeignet erwies, bei dem aber die Werte bereits nach 3 Std stark streuen. Außerdem hat das Verfahren den Nachteil, daß die Lichtabsorption über größere Meßbereiche nicht dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt. Die Verff. ersetzen die von Micheel und Schierholt verwendete Farbreaktion durch die Anilinreaktion von O. Hein[4] mit p-Phenylendiamin und $K_2S_2O_8$ als Oxydationsmittel. Unter den nachstehend angegebenen, genau einzuhaltenden Bedingungen können Anilinmengen zwischen 20 und 1600 μg mit einem Fehler von $\pm 3\%$ bestimmt werden. Methanol und Äthanol müssen abwesend sein. Das Verfahren kann u. a. zur Bestimmung von *Phenylisopropylurethan*, einem Mittel zur Verhinderung der Frühkeimung eingelagerter Kartoffeln, dienen, das bei der Hydrolyse Anilin liefert. – *Bestimmung von Anilin.* In einem 50 ml-Schüttelzylinder werden 20 ml anilinhaltige wäßrige Lösung von p_H 5 –6 mit 2 ml 0,2%iger p-Phenylendiaminhydrochloridlösung (200 mg Substanz auf 100 ml Wasser) entsprechend 4 mg und 2 ml einer kalt bereiteten 2,5%igen Kaliumpersulfatlösung (50 mg) versetzt und umgeschüttelt. Innerhalb von 20 –30 sec entsteht über Gelb und Grün eine charakteristische Blaufärbung. Nach genau 10 min werden 10 ml Tetrachlorkohlenstoff und 3 ml 2 n Natronlauge hinzugegeben. Der nach Rot umschlagende Farbton wird durch Schütteln in die Tetralösung übergeführt; nach Abziehen der Tetraschicht wird die durchsichtige rotgefärbte Tetralösung im Pulfrich-Photometer mit Filter S 50 (gegen reinen Tetrachlorkohlenstoff) ausgewertet und aus einer Eichkurve der Anilinwert entnommen. Zur quantitativen *Bestimmung*

[1] J. Soc. Dyers Colourists **40**, 281 (1924).

[2] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **286**, 198—205 (1953). Univ. Freiburg/Br.

[3] Chem. Ber. **85**, 1089 (1952); vgl. diese Z. **140**, 69 (1953).

[4] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **7**, 146 (1935); vgl. diese Z. **109**, 59 (1937).

von Phenylisopropylurethan wird das Material in einem kleinen Bombenrohr mit 1—3 ml konz. Salzsäure im Glycerinbad $2^1/_2$ Std auf 145—150° C erhitzt. Dann spült man mit wenig Wasser in einen 50 ml-Fraktionierkolben quantitativ über und bestimmt es nach der oben angegebenen Methode. Der gefundene Anilinwert ist mit dem Faktor 1,9245 zu multiplizieren. E. Baertich.

Mikromethoden zur Identifizierung von N-Alkylgruppen in aromatischen Basen (N-Alkylarylaminen) beschreiben F. W. Neumann und C. W. Gould[1]. Mono- und Dialkylarylamine werden hierbei in einer besonderen Apparatur (Abbildungen im Original) mit Dichromat in wäßriger Sulfat-Hydrogensulfatpufferlösung zu dem entsprechenden Carbonylderivat oder zum aliphatischen Amin oxydiert, wobei außerdem noch Chinone, gefärbte Kondensationsprodukte u. a. entstehen. Die Identifizierung der als Oxydationsprodukt auftretenden *Aldehyde* erfolgt durch Überführung in ein Dimedonderivat, von dem ein Röntgendiagramm aufgenommen und mit demjenigen von Dimedonderivaten bekannter Aldehyde verglichen wird. Wenn keine Möglichkeit zur Aufnahme von Röntgendiagrammen besteht, so kann man die Identifizierung auch durch Schmelzpunktbestimmung vornehmen. *Flüchtige Carbonylverbindungen* können auch als 2,4-Dinitrophenylhydrazone isoliert und dann ebenfalls röntgenographisch erkannt werden. Für *Ketone* kann Dimedon überhaupt nicht verwendet werden. *Aliphatische Amine* (auf die man prüft, wenn nach 15 min noch keine Carbonylverbindungen nachgewiesen werden konnten) werden als Chloroplatinate isoliert und ebenfalls röntgenographisch identifiziert. Auch die bei der Oxydation auftretenden *Chinone* können zur weiteren Charakterisierung der N-Alkylarylamine herangezogen werden. Sie werden durch Extraktion mit Benzol aus dem Oxydationsgemisch abgetrennt und durch Sublimation gereinigt. Auch ein Verfahren zur Überführung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone in die Dimedonderivate wird angegeben. Die zahlreichen Einzelheiten möge man dem Original entnehmen. H. Freytag.

Bei der jodometrischen Bestimmung von Phenylhydrazin nach der Methode von E. von Meyer[2], bei der zur überschüssigen Jodmaßlösung die wäßrige Lösung von Phenylhydrazin gegeben und der Jodüberschuß mit Natriumthiosulfat gemessen wird, beobachtete P. Endrői[3] immer einen Fehler von etwa 0,5%. Ist nämlich Phenylhydrazin im Überschuß, was an der Einflußstelle leicht möglich ist, so können neben Jodbenzol auch Diazobenzolimid und Anilin entstehen. Um diese Reaktion zu vermeiden, titriert Verf. die schwach saure Lösung mit 0,1 n Jodlösung bis die hellgelbe Farbe des Jods ungefähr $^1/_2$ min beständig bleibt und gibt dann noch ebensoviel Jodlösung dazu als schon verbraucht wurde. Die gebildete Jodwasserstoffsäure wird mit kalt gesättigter Dinatriumhydrogenphosphatlösung abgestumpft. Nach 5 min wird mit 10%iger Salzsäure angesäuert und mit $Na_2S_2O_3$-Lösung in Gegenwart von Stärke der Jodüberschuß gemessen. 1 ml 0,1 n Jodlösung entspricht 0,002702 g Phenylhydrazin. Mit dieser Methode konnte die Gehaltsbestimmung auf $\pm$ 0,2% genau durchgeführt werden. J. Plank.

Zur Mikrobestimmung von Carboxylgruppen aromatischer und heterocyclischer Säuren modifiziert M. Beroza[4] das gravimetrische Makroverfahren von M. H. Hubacher[5], das auf der Wägung des mit Chinolin und Katalysator abgespaltenen CO_2 beruht. Man benötigt nur 5—10 mg der Probe und erhält Ergebnisse,

[1] Analyt. Chemistry **25**, 751—759 (1953). Gener. Aniline & Film Corp., Easton, Pa.
[2] J. prakt. Chem. **36**, 115 (1887); vgl. diese Z. **27**, 74 (1888).
[3] Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 211—212 (1953). [Ungarisch] Univ. Budapest.
[4] Analyt. Chemistry **25**, 177—179 (1953). U. S. Dep. of Agriculture, Beltsville, Md.
[5] Analyt. Chemistry **21**, 945 (1949); vgl. diese Z. **131**, 63 (1950).

die mit denen aus der Makromethode gut übereinstimmen. Die Bestimmung wird in einer besonderen Apparatur durchgeführt (Abbildung im Original). Die Anwendung auf Furansäuren bedarf einer kleinen Änderung in der Durchführung, während an Pyridin- und Pyrazinringen befindliche COOH-Gruppen ohne weiteres bestimmt werden können. H. Freytag.

Salicylsäure läßt sich polarographisch reduzieren und quantitativ bestimmen, wenn nach C. H. Hale und M. N. Hale[1] in 0,2 m Lösung von Methyltributylammoniumhydroxyd gearbeitet wird ($m^{2/3}$ = 1,1, $t^{1/6}$ = 0,98 bei —2,6 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode). Die Höhe der einzigen Stufe bei $E_{1/2}$ = —2,39 V ist im Bereich $1 \cdot 10^{-3}$ bis $1,2 \cdot 10^{-2}$ m der Konzentration linear proportional (Anstieg von 3,47 μA je mMol im Liter). Bei Verwenden von Tetrabutylammoniumhydroxyd als Leitsalz werden geringere Stufenhöhen beobachtet. Das Halbstufenpotential ist konstant, auch wenn der p_H-Wert von 6,8 —12,7 oder die Temperatur von 7 —35° C variiert. — *Methylsalicylat* kann mit Tetrabutylammoniumhydroxyd als Leitsalz (0,2 m) unter Zusatz von 30% Äthylenglykolmonoäthyläther ebenfalls quantitativ polarographiert werden ($E_{1/2}$ = —2,15 V). o- und p-Aminobenzoesäure sind unter diesen Bedingungen nicht reduzierbar, Benzoesäure liefert eine schlechte Stufe bei —2,7 V. K. Cruse.

Eine spektrophotometrische Phthalsäurebestimmung in Phthalsäureanhydrid geben M. M. Agarwal und F. Spagnolo[2] an. — *Arbeitsweise.* Man behandelt 1 g der Probe mit 20 ml Chloroform auf einer groben Glasfritte und wiederholt diese Operation 3mal mit je 20 ml Chloroform. Dabei wird das Phthalsäureanhydrid gelöst, während die Phthalsäure auf der Fritte zurückbleibt. Man löst sie mit 3mal je 10 ml kochender 0,1 n Natronlauge, neutralisiert die vereinigten Lösungen mit 3 n Salzsäure auf p_H 2, füllt mit 0,1 n Salzsäure auf 100 ml auf und bestimmt in 1 cm-Zellen bei 276 mμ die Absorption gegen 0,1 n Salzsäure. Die Genauigkeit ist $\pm$0,1%. — Will man auch das Phthalsäureanhydrid bestimmen, so photometriert man die Chloroformlösung bei 291 oder 300 mμ. Die im Phthalsäureanhydrid gewöhnlich vorkommenden Verunreinigungen wie Benzoesäure und Maleinsäureanhydrid werden vom Chloroform mitgelöst, absorbieren aber bei 291 oder 300 mμ nur wenig, so daß die Phthalsäureanhydridbestimmung auf $\pm$0,5% genau vorgenommen werden kann. K. Brodersen.

Freie Maleinsäure und Phthalsäure in ihren Anhydriden bestimmt man nach S. Siggia und N. A. Floramo[3] durch direkte Titration mit 2 tertiären Aminen, nämlich Tri-n-propylamin und N-Äthylpiperidin; beide reagieren nicht mit den Anhydriden. Die Neutralisation der Säuren mit den Basen läßt sich in Aceton und Methyläthylketon als Lösungsmittel potentiometrisch verfolgen. Auch Dimethylformamid ist benutzbar, doch sind die Stufen der Titrationskurven nicht so ausgeprägt wie in Ketonen. Versuche zeigten, daß das Verfahren nur auf Säuren bis zu einer Dissoziationskonstante von 10^{-3} beschränkt ist. Da die Diss.-Konstante der *Malonsäure* in erster Stufe 10^{-3} beträgt, ist auch diese nach der Methode glatt titrierbar. Essigsäure (Diss.-Konst. = 10^{-5}), Benzoesäure ($6 \cdot 10^{-6}$), Bernsteinsäure ($7 \cdot 10^{-4}$) und Camphersäure jedoch sind nicht titrierbar. *Ausführung.* Von der Probe löst man in Aceton soviel, daß die Lösung möglichst 0,002 Mole Säure enthält. Ist der Gehalt an freier Säure in der Probe sehr gering, so nimmt man Einwaagen, die weniger als 0,002 Molen Säure entsprechen und titriert mit Hilfe von kleineren Büretten. Proben mit 0,1% Maleinsäure erfordern 10 g Einwaage, um

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1078—1079 (1954). Southw. Anal. Chemicals, Austin, Tex.
[2] Analyt. Chemistry **25**, 1412—1413 (1953). National Lead Co., Brooklyn, N.Y.
[3] Analyt. Chemistry **25**, 797—798 (1953). Gener. Aniline & Film Corp., Easton, Pa.

ungefähr 1 ml der Meßflüssigkeit (0,1 n) zu verbrauchen. Es wird stets nur eine Carboxylgruppe titriert. Zur Titration benutzt man eine Glaselektrode als Indicatorelektrode und die gesätt. Kalomelelektrode als Vergleichselektrode. H. Freytag.

Die Bestimmung von Chinonen erfolgt nach Versuchen von B. Lindberg und J. Paju[1] durch Reduktion mit Natriumborhydrid und Messung des Natriumborhydridüberschusses. Ein ähnliches Verfahren ist bereits zur Bestimmung reduzierender Zucker vorgeschlagen worden[2]. Das Reaktionsgefäß zur *Ausführung* der Methode bei konstanter Raumtemperatur von 22° C besteht aus 3 Teilen: A, B und C. In B gibt man eine bestimmte Menge von Chinon (0,15—0,40 Millimole), löst (teilweise) in 2 ml Äthanol und fügt 4 ml 0,1 m Borsäurelösung in Äthanol zu. In A füllt man 3 ml einer 0,13 m-Lösung von Natriumborhydrid in 0,1 n Natronlauge ein, und in C 1 ml 2 n Schwefelsäure. Das Gefäß verbindet man mit einer 50 ml-Gasbürette und verdrängt die Luft im Apparat durch Stickstoff. Durch Kippen vereinigt man die Lösung in B mit der Borhydridlösung. Bei gut löslichen Chinonen verläuft die Reduktion sehr rasch und die Lösung ist in einigen Sekunden farblos. Bei Benzilen braucht die Reaktion etwa 45 min. Magnetisches Rühren kann die Reaktionen beschleunigen. Nach Reaktionsende fügt man Schwefelsäure zur Zerstörung des Borhydridüberschusses (unter Wasserstoffentwicklung) zu, schüttelt von Zeit zu Zeit das Gefäß 15 min lang und mißt das Wasserstoffvolumen. Blindproben sind gleichzeitig erforderlich. Verschiedene Chinone zeigen recht gute Übereinstimmung der gefundenen mit den theoretischen Werten. Ausnahmen bilden 2,5-Dioxychinon und 3-Brom-2,5-dioxychinon, die bis zu hydroaromatischen Produkten reduziert werden. H. Freytag.

Für die polarographische Bestimmung von Anthrachinon geben R. L. Edsberg, D. Eichlin und J. J. Garis[3] folgende *Arbeitsvorschrift*. Eine Probe von 25 mg wird in 20 ml N,N'-Dimethylformamid gelöst und mit dem gleichen Lösungsmittel auf 25 ml aufgefüllt. Im Polarographiergefäß werden 25 ml 0,1 n Lithiumhydroxydlösung in Dimethylformamid mit 0,2 ml 0,5 m wäßriger Lithiumhydroxydlösung vermischt, 10—15 min mit Stickstoff von Luftsauerstoff befreit und in Stickstoffatmosphäre zwischen $-0{,}5$ und $-1{,}5$ V polarographiert ($t = 5{,}84$ sec, $m = 0{,}974$ mg sec^{-1}, $m^{2/3}t^{1/6} = 1{,}318$ bei $-1{,}35$ V gegen die gesättigte Kalomelelektrode und bei einem Hg-Druck von 46,4 cm). Nach Zugabe von 1—2 ml der Anthrachinonlösung wird abermals 5 min mit Stickstoff entlüftet und mit hoher Empfindlichkeit polarographiert. Schließlich wird noch einmal nach Zugabe von 1 ml Eichlösung (0,924 mg Anthrachinon je ml Dimethylformamid) polarographiert, so daß sämtliche Daten — Grundstrom und Stufenhöhe — unter den gleichen Bedingungen erhalten und analytisch ausgewertet werden können. Anthrachinon liefert zwei der Konzentration linear proportionale Stufen bei $-0{,}83$ und $-1{,}17$ V, die durch Gegenwart von ebenfalls in Dimethylformamid löslichem Anthracen, Phenanthren, Carbazol und auch durch Phthalsäure- und Maleinsäureanhydrid nicht gestört werden, wenn letztere durch Zugabe wäßriger Lithiumhydroxydlösung hydrolysiert sind. Die Fehlergrenze beträgt 2—3%. In Übereinstimmung mit N. H. Furman und K. G. Stone[4] wird festgestellt, daß die Reduktion des Anthrachinons über das Semichinon zum Anthrahydrochinon reversibel verläuft. K. Cruse.

Anthrachinon und Benzanthron in Gemischen sind nach K. B. Whetsel[5] auf Grund ihrer unterschiedlichen charakteristischen Absorptionen in konz. Schwefel-

[1] Svensk kem. Tidskr. **65**, 9—10 (1953). Kgl. Tekniska Högskolan, Stockholm.

[2] Lindberg, B., und A. Misiorni: Svensk Papperstidn. **55**, 13 (1952).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 798—800 (1953). Gener. Aniline & Film Corp., Easton, Pa.

[4] J. Amer. chem. Soc. **70**, 3055 (1948).

[5] Analyt. Chemistry **25**, 1334—1337 (1953). Eastman Kodak Co., Kingport, Tenn.

säure spektrophotometrisch rasch und genau bestimmbar. — *Arbeitsweise.* Man löst 50,0 mg der Probe in Schwefelsäure (D 1,835) und füllt in einem Meßkolben mit Schwefelsäure auf 500 ml auf. 10,00 ml dieser Stammlösung verdünnt man nochmals mit Schwefelsäure auf 100 ml und mißt deren Absorption A bei 266 und 515 mμ in einer 1 cm-Quarzzelle. Schwefelsäure dient als Bezugslösung. Die Zellenkorrektur wird durch Bestimmung der Absorption bei beiden Wellenlängen mit reiner Schwefelsäure in beiden Zellen ermittelt. Unter Berücksichtigung der korrigierten Absorptionen (A) errechnen sich die Konzentrationen in Prozenten an Anthrachinon zu 55,07 A_{266} − 41,07 A_{515} und an Benzanthron zu 241,0 A_{515}. Anthron zeigt bei 515 mμ keine Absorption und stört daher nicht die direkte Bestimmung von Benzanthron. Bei 266 mμ beträgt die Intensität der Anthronabsorption nur ein Zehntel der des Anthrachinons, so daß die Störung durch kleine Anthronmengen zu vernachlässigen ist. Die bei einer tatsächlichen Benzanthrongesamtmenge von weniger als 100% auftretenden Schwankungen der ermittelten Werte über 100% finden ihre Erklärung in der Anwesenheit wechselnder Mengen acetonunlöslicher Stoffe, die eine entsprechende Untergrundabsorption verursachen. In solchen Rohstoffproben entspricht 1% des Acetonunlöslichen etwa 0,1% Anthrachinon und 0,3% Benzanthron. Die größte Standardabweichung der Benzanthronbestimmung betrug bei Versuchen 1,67%, die der Anthrachinonbestimmung 0,64%. H. Freytag.

Campheraldehyde sind nach Y. Sahashi, J. Ueno und M. Mori[1] spektrophotometrisch als 2,4-Dinitrophenylhydrazone bestimmbar. — *Arbeitsweise.* Das Reagens gewinnt man durch Auflösen von 5 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 200 ml heißer 5 n Salzsäure und Filtrieren nach dem Abkühlen. Die wäßrige Lösung von *β(10)-Apocampher-1-aldehyd* kocht man unter Rückfluß etwa 1 min mit 10 ml Reagens und läßt auskühlen. Nach 30 min filtriert man den gelben Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und löst in 100 ml Isopropylalkohol. Hierauf verdünnt man bis zu 10 μg/ml, d. h. auf 200 ml. Die Extinktion wird im Beckman-Spektrophotometer gemessen. In gleicher Weise verfährt man mit *π(8- oder 9)-Apocampher-7-aldehydlösung.* Zur Extinktionsbestimmung verdünnt man auf 100 ml. Im ersteren Falle beträgt $E^{1\%}_{1\,cm}$ = 528 (356 mμ) und 488 (354 mμ). Enthalten die Lösungen emulgierende organische Substanzen wie Tween, Span usw., so trennt man die Aldehyde mittels Wasserdampfdestillation ab und fügt das Reagens zum Destillat.

H. Freytag.

Die bei der Oxydation von α-Pinen entstehenden Säuren können nach D. E. Baldwin, V. M. Loeblich und R. V. Lawrence[2] chromatographisch getrennt werden. Verff. vergleichen das früher beschriebene Verfahren nach Marvel-Rands, ein modifiziertes Verfahren der gleichen Autoren und eine von ihnen entwickelte Methode, bei der die Eluierung mittels Benzol (I) bzw. Gemischen von I und 1-Butanol (II) durchgeführt wird. Die Kolonne ist hierbei mit wassergesättigter Kieselsäure, die nach einer genau beschriebenen Technik standardisiert wird, gefüllt. Sie wird mit Benzol angeschlämmt und fest in die Röhre eingedrückt. Das Gemisch der bei der α-Pinenoxydation entstandenen Säuren wird in Mengen von 0,1—0,5 Milliäquivalenten in 5 ml Benzol gelöst und 2 ml davon werden auf den Kopf der Kolonne verteilt. Nun erfolgt die Eluierung mit je 100 ml I, I + 1% II, I + 2% II, I + 3% II usw. bis I + 10% II. Weitere 2 ml der Probelösung dienen der Titration der Gesamtsäure. Die Ergebnisse der beschriebenen Technik sind in Form von Tabellen und Diagrammen im Original zusammengestellt. Verff. konnten

[1] Bull. chem. Soc. Japan **26**, 68—69 (1953). Univ. Tokyo und Inst. Pharm. Resources, Tokyo (Japan).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 760—762 (1954). Naval Stores Station, Olustee, Fla.

d-Camphersäure, *Pinonsäure*, *Pinonensäure*, *Nopininsäure*, *Pinolsäure*, *Homoterpenyl-* und *Terpenylsäure*, *Terebinsäure*, sowie *Pinin-*, *Norpinin-* und *Oxypininsäure* isolieren. K. Söllner.

Den papierchromatographischen Nachweis von Azulenen untersuchen O. Knessl und A. Vlastiborová[1]. Als fixe Phase dient medizinisches Vaselinöl, das besser als Petroleum geeignet ist, und ein Siliconöl (Kopolymerisat von Methyl- und Phenylsilan). Die als mobile Phase benutzten Phosphorsäurelösungen werden titrimetrisch kontrolliert. Das Filtrierpapier (Whatman-Papier Nr. 1) zieht man durch eine 20—30%ige Lösung von Vaselin oder Siliconöl (1,8—2,4 mg/ml) in Petroläther und trocknet zwischen Filterpapier bei Raumtemperatur. Die Azulene trägt man in Mengen von 50—100 μg auf. Es ist notwendig, völlig frisch durch Zerlegung der Trinitrobenzoate gewonnene Azulene zu verwenden, die man im Imprägnierungsgemisch löst. Die Tüpfel trocknet man an der Luft. Chromatographiert wird in aufsteigender Richtung: in entgegengesetzter bewegt sich die Phosphorsäurephase zu rasch, so daß es zu schlecht ausgebildeten, wenig getrennten Flecken kommt. Weil das Azuleniumkation farblos oder gelbbraun gefärbt ist, verschwindet im Verlauf der Chromatographie die blaue Eigenfarbe des Azulens. Das Sichtbarmachen der Tüpfel erfolgt durch Zerlegung der Azuleniumsalze mit Wasser. Für qualitative Zwecke genügt es, das Chromatogramm im schwachen Wasserstrom bis zur neutralen Reaktion zu waschen. Für quantitative Bestimmungen nimmt man die Salzzerlegung mit gasförmigem Ammoniak vor. Die Stabilität gegen Licht und Sauerstoff ist ausreichend, um eine inerte Atmosphäre beim Chromatographieren zu erübrigen. Die Chromatogramme sind noch nach 40 Std sichtbar zu machen. - Auf Whatman-Papier Nr. 1, mit 20%iger Lösung geölt, wurden mit 55%iger Phosphorsäure als mobiler Phase folgende R_f-Werte (in Klammern) erhalten: *S-Guajazulen* (0,43), *Se-Guajazulen* (0,80), *Isoguajazulen* (0,72), *Vetivazulen* (0,23), *Chamazulen* (0,65) und *Lactarazulen* (etwa 0,08). H. Freytag.

Thiophen. *Eine photometrische Methode zur Bestimmung von Thiophen in Benzol*, die auf der Komplexbildung mit *Alloxan* beruht[2], entwickelte E. Giovannini[3]. Nach der neuen Methode sind 10 mg Thiophen in 100 ml erfaßbar. *Arbeitsvorschrift.* Man gibt in einen 130 ml-Glasschliffzylinder 25 ml Schwefelsäure (D 1,84), 25 ml einer Lösung von genau 0,25 g Alloxanmonohydrat in 500 ml Schwefelsäure (D 1,84) und 1 ml des thiophenhaltigen Benzols und schüttelt genau 1 min lang etwa 100mal. Das Reaktionsgemisch gibt man in einen 100 ml-Porzellanbecher und rührt es 1 min. Nach 15 min photometriert man gegen das thiophenfreie Reaktionsgemisch, das unter gleichen Bedingungen hergestellt wird. Man verwendet das Pulfrich-Photometer mit dem Filter S 57. Die Eichkurve konstruiert man aus den Meßwerten, die man mit einer Standardlösung von reinstem Thiophen ($D_4^{15} = 1{,}07047$) erhält. H. Freytag.

R. Pérez-Reyes und G. Soberón-y-Parra[4] schlagen *zur quantitativen Thiophenbestimmung* folgende sehr empfindliche Methode vor. Zu 10 ml der zu prüfenden Benzollösung gibt man 1 ml Reagenslösung, die aus einer 0,5%igen Lösung von Selenigsäureanhydrid in konz. Schwefelsäure besteht. Dann stellt man in ein heißes Wasserbad, um das Benzol zu entfernen, läßt abkühlen und beobachtet die blaue Färbung, die noch 3 μg Thiophen in 1 ml Benzol erkennen läßt.

[1] Chem. Listy **48**, 212—216 (1954) [Tschechisch]; Collect czechoslov. chem. Commun. **19**, 782—787 (1954). Akad. Wiss., Prag.

[2] Meyer, V.: Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 2973 (1883).

[3] Ann. Chimica **43**, 736—743 (1953). Univ. Mailand (Italien).

[4] Ciencia (México,) **13**, 75—78 (1953). Universidad Nacional, Autónoma, México D. F.

Zur quantitativen Auswertung wird in einem Photocolorimeter bei einer Wellenlänge von 640—700 mμ die Extinktion gemessen. Das LAMBERT-BEERsche Gesetz ist erfüllt. Die Untersuchung wurde an *Benzol, Treibstoff und Petroleum* stets mit guten Ergebnissen durchgeführt. IRMGARD SCHWEITZER.

L. S. LEVITT und E. HOWARD jr.[1] bestimmen *Thiophen* besonders in Gegenwart von aromatischen Sulfiden, indem sie *mit Salpetersäure oxydieren und das gebildete Sulfat als $BaSO_4$ zur Wägung bringen*. Außer Thiophen werden auch Thiophenderivate, z.B. *3,4-Dibromthiophen, Tetrabromthiophen, 2-Methyl-3,4,5-tribromthiophen, 2,5-Dioxythiophen, Tetraoxythiophen* und *1-tert.-Butylthiophen* und *2,5-di-tert.-Octylthiophen* durch konz. Salpetersäure zu Sulfat oxydiert. Organische Sulfide geben kein Sulfat. Vor der Ausführung der Bestimmung sind alle anderen Schwefelverbindungen außer aromatischen und aliphatischen Sulfiden zu entfernen. — *Arbeitsweise*. Zu einer in etwas Benzol gelösten Probenmenge, die etwa 0,5 g $BaSO_4$ entspricht, gibt man 100 ml 8 n Salpetersäure und erhitzt das 2-Phasengemisch 3—6 Std unter Rückfluß. Die wäßrige Phase färbt sich dabei gelb, dann orange und wird schließlich klar hellgelb. Bei niederen Thiophengehalten kann 16 n Salpetersäure verwendet werden und im Fall sehr geringer Gehalte können zur besseren Vermischung der Phasen Dioxan oder Essigsäure, die in beiden löslich sind, benutzt werden. Dioxan wird von konz. Salpetersäure nicht angegriffen. Die organische Phase entfernt man, falls sie leicht flüchtig ist, durch Erwärmen auf dem Wasserbad. Höher siedende Lösungsmittel trennt man im Scheidetrichter ab, wäscht sie mit Wasser und fügt das Waschwasser der wäßrigen Lösung zu. Hierauf wird diese sorgsam mit konzentriertem Ammoniak neutralisiert, wobei die Gelbfärbung nach Dunkelorange umschlägt. Dann fügt man konz. Salzsäure zu, bis wieder Gelbfärbung auftritt, setzt noch 1 oder 2 ml Salzsäure im Überschuß zu, verdünnt auf etwa 300 ml, erhitzt bis fast zum Sieden und fällt das Sulfat mit heißer 0,1 –0,5 m $BaCl_2$-Lösung im Überschuß. Die Standardabweichung betrug bei 20 Analysen 0,049 g, woraus sich als wahrscheinlicher Fehler 0,033 g errechnet. H. FREYTAG.

Identifizierung von Thiophen- und Benzolhomologen mit Hilfe des Massenspektrometers. G. L. COOK[2] korrigiert das in der Arbeit von I. W. KENNEY jr. und G. L. COOK[3] angegebene Peakintensitätsschema für tert.-Amylbenzol. Wie sich herausgestellt hat, handelte es sich bei der damaligen Eichsubstanz nicht um tert.-Amylbenzol. Das nunmehr korrigierte Peakschema wird mitgeteilt. J. RASCH.

Die polarographische Bestimmung von Benzthiophen-1-dioxyd und einigen Derivaten wurde von PH. SMITH, H. G. SPRAGUE und O. C. ELMER[4] ausgearbeitet. — Wird in n Ammoniumchloridlösung im Alkohol-Wassergemisch 1 : 1 nach Durchspülen mit Stickstoff während 5 min an der Quecksilbertropfelektrode (t = 3,8 sec, m = 1,75 mg Hg sec^{-1}, $m^{2/3}t^{1/6}$ = 1,81 bei 25° C) polarographiert, so erhält man bei – 1,2 V eine Stufe, deren Höhe der Benzthiophendioxyd-Konzentration im Bereich von 1—5 mg in 100 ml proportional ist und durch Benzthiophen, 3-Brom-, 2,3-Dichlor- und 2,3-Dihydrobenzthiophen, auch durch 2,3-Dihydrobenzthiophen-1-dioxyd und 3-Brom- oder 2-Brom-2,3-dihydrobenzthiophen-1-dioxyd nicht gestört wird. 2,3-Dibrom-2,3-dihydrobenzthiophen-1-dioxyd, 3-Brom-, 2-Brom-, 2,3-Dichlor- und 3-Chlorbenzthiophen-1-dioxyd liefern der Konzentration des Halogens proportionale Stufen mit den Halbstufenpotentialen zwischen — 0,92 und — 1,2 V. Die Versuche weisen darauf hin, daß Reduktion nur dann stattfindet,

[1] Analyt. Chemistry **25**, 196—197 (1953). Temple Univ., Philadelphia, Pa. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **25**, 1729 (1953). Bur. Mines, Laramie, Wyo. (USA).
[3] Analyt. Chemistry **24**, 1391 (1952); vgl. diese Z. **140**, 129 (1953).
[4] Analyt. Chemistry **25**, 793 (1953). Texas Co., Beacon, N. Y. (USA).

wenn eine Doppelbindung in 2,3-Stellung und eine Dioxydgruppe in 1-Stellung vorliegen. Chlor und Brom als Substituenten in 2- oder 3-Stellung werden kathodisch reduziert. K. Cruse.

Nachweis und Bestimmung von Carbazol. In konzentriert schwefelsaurer Lösung gibt Carbazol mit Spuren von Oxydationsmitteln eine sattgrüne Färbung[1]. L. Sommer[2] bestimmte die Empfindlichkeit dieses Nachweises in Gegenwart von Spuren von Salpetersäure zu 40 [D] 5. Die Reaktion wird von mehrfachen Mengen Phenanthren und Anthracen nicht gestört. Von sehr großen Anthracenmengen trennt man Carbazol und Phenanthren durch Digerieren mit heißem Methanol. Bei Abwesenheit oxydierender Stoffe gibt Carbazol in konz. Schwefelsäure nur braune Färbungen. Zum Nachweis tüpfelt man Filterpapier mit 1 Tr. der fraglichen benzolischen oder methanolischen Lösung und bedampft den Tüpfel mit Salpetersäure. In Gegenwart von 3 μg Carbazol im Tropfen färbt sich der Tüpfel grün. Mehr als 250 μg Anthracen im Tropfen stören; es tritt unter gleichen Bedingungen Gelbfärbung auf. Zur colorimetrischen Bestimmung versetzt man 3 ml methanolischer Carbazollösung mit 4—5 ml konz. Schwefelsäure, füllt nach 15 min mit 80%iger Schwefelsäure im Meßkolben auf und photometriert nach weiteren 15 min bei 430 mμ. Für Carbazolmengen zwischen 3 und 10 μg je Milliliter und 2 cm Schichtdicke gilt das Beer-Lambertsche Gesetz. Zwischenprodukte, die das Carbazol verunreinigen, können gleichfalls Grünfärbung verursachen. Die gleiche Reaktion ist ebenso zum *Nachweis von Oxydationsmitteln* geeignet. H. Freytag.

Die in 4-Stellung monosubstituierten 3-Phenyl- und 1,3-Diphenyl-5-pyrazolone wurden auf ihre auch analytisch verwertbaren Eigenschaften von P. E. Gagnon, J. L. Boivin und R. J. Paquin[3] untersucht. Die Pyrazolone verhalten sich wie schwache Säuren. Sie lassen sich potentiometrisch bestimmen. Ihre Titrationskurven haben die gleiche Form. Bei den 4-monosubstituierten-3-Phenyl-5-pyrazolonen steigt der pK_a-Wert von 7,4 beim *3-Phenyl-5-pyrazolon* auf 11,0 beim *4-Decyl-3-phenyl-5-pyrazolon*. Die Werte der anderen Glieder dieser Reihe liegen dazwischen. *4-Benzyl-3-phenyl-5-pyrazolon* besitzt einen pK_a-Wert von 7,7, ähnlich dem *4-Methyl-* und *4-Äthyl-3-phenyl-5-pyrazolon*. Die pK_a-Werte der *4-monosubstituierten-1,3-Diphenyl-5-pyrazolone* befinden sich ebenfalls zwischen 7 und 8. Das betreffende unsubstituierte Pyrazolon ist etwas stärker sauer (pK_a = 6,2). Zur Ausführung der potentiometrischen Titration nach schon beschriebener Methode[4] löst man etwa $4 \cdot 10^{-4}$ Mole der Pyrazolone in 25 ml 0,1 n Natronlauge auf und fügt im Falle der 1,3-Diphenyl-5-pyrazolone zur Erhöhung ihrer Löslichkeit eine kleine Menge Alkohol hinzu. Die Lösung verdünnt man mit Wasser auf 200 ml und titriert mit 0,1 n Salzsäure. Die p_H-Werte werden mit einem p_H-Meter gemessen. Die Arbeit enthält auch die Ultraviolett-, Ultrarot- und Röntgenspektra der genannten Verbindungen. H. Freytag.

Die colorimetrische Bestimmung der Pyridindicarbonsäure-(2,5) (Isocinchomeronsäure) in salpetersauren Reaktionsmassen neben Nicotinsäure und 5-Äthyl-2-methylpyridin behandelt eine Arbeit von K. L. Cheng und J. A. Riddick[5]. Die Pyridindicarbonsäure-(2,5) gibt mit Kupfer(II), Silber, Quecksilber(II), Blei und

[1] Graebe, C., und C. A. Glaser: Liebigs Ann. Chem. **163**, 346 (1872). — Hooker, C. S.: Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 3299 (1888); vgl. diese Z. **28**, 711 (1889).

[2] Chem. Listy **47**, 1415—1416 (1953) [Tschechisch]. Univ. Brünn.

[3] Canad. J. Chem. **31**, 1025—1039 (1953). Univ. Quebec, Que. (Canada).

[4] Gagnon, P. E., J. L. Boivin and P. A. Boivin, Canad. J. Res. **28 B**, 720 (1950).

[5] Analyt. Chemistry **26**, 536—538 (1954). Commerc. Solvents Corp., Terre Haute, Ind. (USA).

Zinn(II) nahezu farblose Fällungen. Mit Eisen(II) aber bildet sie einen gelb bis orangerot gefärbten, wasserlöslichen Komplex, dessen Lichtabsorption bei 415 mμ ein Maximum durchläuft. Die Farbintensität des Komplexes erreicht in acetatgepufferter Lösung bei p_H 3,5 –4,0 und in Gegenwart von überschüssigem Eisen rasch ihren Endwert und bleibt dann über mehrere Stunden konstant. In stärker sauren Lösungen nimmt die Farbintensität merklich ab, besonders bei höheren Konzentrationen von Pyridincarbonsäure-(2,5). Größerer Eisen(II)-überschuß schadet nicht, wohl aber Eisen(III), welches sich beim Stehen an der Luft langsam bildet. Die Verff. maßen die Lichtabsorption bei 415 mμ mit einem Beckman-Spektralphotometer, Modell DU. Weil die Analysenmasse stets mehr oder weniger gelb bis braun gefärbt ist, werden die Meßwerte durch eine Vergleichsmessung an einer Probe ohne Eisen(II)-zusatz korrigiert. Zu einer Bestimmung sollen nicht mehr als 12,5 mg Pyridindicarbonsäure-(2,5) benutzt werden. Die Genauigkeit der Methode ist mit ±1,8% angegeben. H. Specker.

Die Bestimmung der Harnsäure gelingt nach den Angaben von E. Praetorius und H. Poulson[1] durch *enzymatische Zersetzung* und Messung der UV-Absorptionsdifferenzen. Bei 292,5 mμ gibt 1 μg Harnsäure/ml bei 10 mm Schichtdicke eine Extinktion von 0,0745. Als Ferment wird hochgereinigte Uricase verwendet, die jetzt im Handel erhältlich ist. — *Arbeitsweise.* Man gibt die zu messende Lösung mit einem Puffer von p_H 9,3 in eine Meßzelle und bestimmt die Extinktion. Nach Zusatz einer entsprechenden Menge Uricase wird die Abnahme der Extinktion in möglichst kurzen Zeitabschnitten gemessen und auf die Zeit 0 extrapoliert. Diese wird als Anfangswert genommen, von welcher die Rest-Extinktion, die nach 20 min übrigbleibt, abgezogen wird. Die Harnsäuremenge berechnet sich nach der Gleichung: $-\Delta E\,(m + b)/0{,}745\,m$ = mg-% Harnsäure. *m* entspricht dem Volumen der zu untersuchenden Lösung, *b* ist die Puffermenge. Als Puffer wird ein Glycinpuffer verwendet (25 g Glycin in 200 ml CO_2-freiem Wasser, 110 ml n Natronlauge, aufgefüllt auf 500 ml). Der p_H-Wert wird auf 9,3 genau eingestellt und zur Verwendung wird die Lösung auf 0,0667 n verdünnt. Über den zweckmäßigen Bau der Mikropipetten ist im Original nachzulesen. Um die Proben im Absorptionsgefäß mischen zu können, wird ein kleiner Rührer aus Kunststoff verwendet. Gelingt es nicht, die Anfangsextinktion durch Extrapolation zu messen, so wird die Extinktion der Enzymlösung gesondert bestimmt und aus dem Mischungsverhältnis die Anfangsextinktion errechnet. Unter Verwendung besonders konstruierter Absorptionsgefäße können noch Proben von 20—25 μl gemessen werden. Für Harn, der reich an Harnsäure ist, genügen 10—15 μl. Die Uricaselösung wird in Glycinpuffer hergestellt und zwar so, daß eine Einheit in 10 μl vorhanden ist. K. Hinsberg.

Die nahezu quantitative Trennung von Inosinphosphaten durch Ionenaustausch-Chromatographie beschreiben A. Deutsch und R. Nilsson[2]. Die Verff. verwenden Dowex 2 (Cl-Form, 250—500 mesh) in Säulen von 0,3 cm^2 × 2,5 cm bzw. 0,8 cm^2 mal 5 cm bei einem Gesamt-P-Gehalt von unter 1 mg bzw. 1—5 mg und Durchlaufgeschwindigkeiten von 0,5 –1 ml/min. Die aus verdünnt ammoniakalischer Lösung bei p_H 8,5 gebundenen Stoffe werden durch 0,01 m HCl- + 0,02 m NaCl-Lösung bzw. 0,01 m HCl- + 0,2 m NaCl-Lösung und 1 m Salzsäure eluiert. Die Reihenfolge ist: Orthophosphat (98%), Inosinmonophosphat (98%), Inosindiphosphat (99%) und Inosintriphosphat (97%). Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Adenosinphosphaten und von Diphosphat ist die Trennung von Inosinmonophosphat und Adenosindiphosphat sowie von Inosindiphosphat und Adenosintriphosphat nicht ganz scharf. Die Trennkurven sind im Original zu finden. R. Klement.

[1] Scand. J. Clin. lab. Invest. **5**, 273—280 (1953). Univ. Kopenhagen (Dänemark).
[2] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **7**, 1288—1292 (1953). Univ. Lund (Schweden).

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Über die flammenphotometrische Analyse einer Anzahl technisch wichtiger Alkali- und Erdalkaliverbindungen berichten G. Wehner und W. Bunge[1]. Verff. untersuchten Pottasche und Pottaschelösungen, Ätzkali und Ätzkalilösung und Chlorkalium auf ihren Natrium- sowie Chlorbarium auf seinen Calciumgehalt. Die Messungen erfolgten an auf Endkonzentrationen von 200—1000 mg bzw. 1 ml l gebrachten Lösungen der Proben mit Hilfe eines Zeiss-Flammenphotometers. Zur Auswertung dienten „Rahmenlösungen", welche neben dem zu bestimmenden Element die sonst noch anwesenden Kationen und Anionen enthielten. Während die Alkalilösungen vor der Zerstäubung lediglich angesäuert wurden, mußte das Barium aus der Chlorbariumlösung vor der Bestimmung des Calciums mit Ammoniumdichromat gefällt werden. Die Abweichung der Ergebnisse vom Sollwert lag zwischen 0 und 7%, im Durchschnitt bei 2%. W. Schuhknecht.

Bei der Bestimmung von Vanadium in Tonerde versagt nach L. Erdey, K. M. Vigh und L. Mázor[2] das in Ungarn genormte Verfahren zur Vanadiumbestimmung in Aluminiumlegierungen, da die große Salzmenge in der Lösung die Ausbildung des Phosphormolybdovanadatkomplexes verhindert. Da auch andere photometrische Methoden wenig Erfolg brachten, versuchten die Verff. die Anreicherung von Vanadin nach Ju. A. Černichov und B. M. Dobkina[3]. An Modellversuchen wurde der optimale p_H-Wert der Lösung zur Extraktion ermittelt. Die Bestimmung kann danach in folgender Weise durchgeführt werden. Man vermischt 1 g Tonerde in einem geräumigen Platintiegel mit 5 g Soda-Boraxmischung (1 + 1), bedeckt mit 0,5 g der Mischung, schmelzt langsam und erhitzt solange im bedeckten Tiegel vor dem Gebläse, bis die Schmelze vollständig klar und durchsichtig ist. Nach dem Erkalten gibt man in kleinen Anteilen 36 ml Salzsäure (1 + 2) zu und dampft die Lösung bis zur Kristallbildung ein. Nach Zufügen von 80 ml Wasser und einigen Tropfen Wasserstoffperoxyd kocht man 10—15 min, kühlt ab, setzt 1—2 Tropfen 0,1%iger Tropäolin 00-Lösung zu und solange 30%ige Natriumacetatlösung, bis die Farbe des Indicators in orangerot umschlägt, sodann schließlich noch 8 ml der Natriumacetatlösung. Die so auf p_H = 3 gepufferte Lösung spült man mit wenig Wasser in einen 150 ml-Scheidetrichter und schüttelt mit 15 ml Chloroform und 2 ml 2%iger wäßriger Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung kräftig. Das Schütteln wiederholt man nach Zugabe von nochmals 2 ml der Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung, läßt die Chloroformphase in einen Scheidetrichter ab und schüttelt die wäßrige Schicht in derselben Weise noch zweimal durch. Die vereinigten Chloroformlösungen werden ½ min mit 10 ml Salpetersäure (1 + 20) geschüttelt und der Komplex in der Chloroformlösung in einem Scheidetrichter mit 10 ml Salpetersäure (1 + 1) und 15 Tropfen 3%igem Wasserstoffperoxyd zersetzt. Diesen Zersetzungsprozeß wiederholt man noch einmal und verdampft die vereinigten wäßrigen Lösungen am Luftbad. Der Rückstand wird in verdünnter Salpeter- bzw. Schwefelsäure gelöst, gegebenenfalls filtriert und Vanadin als Phosphormolybdat-, Phosphowolframat- oder, falls Titan nicht zugegen ist, als Peroxovanadatkomplex photometrisch bestimmt. J. Plank.

[1] Chem. Techn. **5**, 251—253 (1953). Elektrochem. Kombinat, Bitterfeld.

[2] Magyar Kémiai Folyóirat **60**, 79—84 (1954) [Ungarisch]. Techn. Univ. Budapest.

[3] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **15**, 1143 (1949) und **16**, 402 (1950); vgl. diese Z. **132**, 282 (1951).

Die Verbesserung der flammenphotometrischen Natriumbestimmung in Portlandzement haben J. J. Diamond und L. Bean[1] bearbeitet. Verff. weisen darauf hin, daß bei dieser Bestimmung Geräte unterschiedlicher Bauart verschiedene und teilweise gänzlich sinnlose Werte liefern. Als Fehlerquellen werden ein Einfluß der Kieselsäure (etwa 21% SiO_2, die den nach ASTM-Vorschriften bereiteten Eichlösungen nicht zugesetzt werden) auf die Lichtemission, sowie bisher nicht berücksichtigte optische Eigenschaften der Geräte festgestellt. Durch Kieselsäure werden die Emissionsbanden des Calciums in der Nähe der Na-D-Linien um etwa 40% geschwächt. Für die Na-Bestimmung bedeutet das eine Veränderung des Verhältnisses Linie:Flammenuntergrund, die durch die kieselsäurefreien Eichlösungen nicht ausgeglichen wird. Dieses Verhältnis wird ferner durch die Bandbreite des die optische Einrichtung verlassenden Lichtes in der Weise beeinflußt, daß mit wachsender Bandbreite der Na-Gehalt des Zementes zu klein erscheint. Die Störungen können sowohl durch vorherige Abtrennung der Kieselsäure, als auch durch Anwendung möglichst kleiner Bandbreiten herabgesetzt werden. Das erste Verfahren ist universell anwendbar, das zweite bereitet nur bei Spektralphotometern mit veränderlichem Spalt keine Schwierigkeiten. Für Geräte mit Lichtfiltern wird zur Erzielung kleiner Bandbreiten die Verwendung von Spezial-Interferenzfiltern (Halbwertbreite etwa 7 mμ) oder geeigneter Filterkombinationen (z. B. Corning 3486 und 9780) empfohlen. Analysen, die mit 3 Flammenphotometern verschiedener Herstellerfirmen (Beckman DU, Perkin-Elmer 52 und Barclay) unter Vermeidung der erwähnten Fehlerquellen durchgeführt wurden, zeigten gut übereinstimmende Ergebnisse. H. Zettler.

Die Bestimmung von Magnesium in Portlandzement, Kalkstein und Zementmörtel mit Hilfe der Flammenspektrophotometrie behandeln P. Close, W. E. Smith und M. T. Watson jr.[2]. — *Arbeitsweise* (für Portlandzement). 1 g der — zur Entfernung organischer Verunreinigungen nötigenfalls geglühten — Probe wird in einem Becherglas mit 25 ml Salzsäure (1:4) aufgeschlossen; die so erhaltene Lösung wird zur Trockne gedampft. Den Trockenrückstand nimmt man mit 50 ml heißem Wasser auf, erhitzt zum Sieden und hält die Lösung nach Zugabe von etwas Methylrot und von magnesiumfreiem Calciumcarbonat bis zum Auftreten alkalischer Reaktion auf Siedetemperatur. Nach Zugabe von Filterbrei wird die Lösung durch Filtration von den in ihr suspendierten Feststoffen (Al- und Fe-Hydroxyd sowie $CaCO_3$) befreit; das Filtrat wird in einem 100 ml-Meßkolben aufgefangen und zur Marke verdünnt. Die flammenspektrometrische Messung erfolgt unter Anregung in der Wasserstoff-Sauerstoffflamme mit Hilfe des Beckman-DU-Spektrophotometers bei 371 mμ. Die Spaltbreite beträgt 0,4 mm; die Magnesiumkonzentration liegt zwischen 100 und 800 mg MgO je Liter. Die Bestimmung verlangt nicht nur eine Messung des Flammenuntergrunds bei 371 mμ, sondern auch die Berücksichtigung des Kalkgehalts der Probelösung. Zu seiner Ermittlung muß mit 0,2 mm breitem Spalt eine weitere Messung bei 422,7 mμ durchgeführt werden. W. Schuhknecht.

Über die lösungsspektralanalytische Bestimmung von Germanium in Silicaten unter Verwendung von Zinn als Spurenfänger und „innerem Standard" berichtet P. G. Harris[3]. *Ausführung.* Man schließt die 0,1—2 μg Germanium enthaltende Einwaage mit Flußsäure-Schwefelsäure auf und raucht die Säuren ab. Der mit möglichst wenig Wasser aufgenommene Rückstand wird mit 1 ml konz. Salzsäure ver-

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1825—1830 (1953). Nation. Bur. Standards, Washington.

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1022—1025 (1953). Owens-Illinois Glass Co., Toledo, Ohio (USA).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 737—739 (1954). Univ. Leeds (England).

setzt und das Germaniumchlorid in einem Luftstrom abdestilliert. Dem Destillat setzt man 500 μg Zinn (als Chlorid) und 3—5 Tr. Schwefelsäure zu, fällt das Germanium zusammen mit Zinn als Sulfid, zentrifugiert den Niederschlag ab und löst mit je 3 Tr. Ammoniak und 6%igem Wasserstoffperoxyd. Die so hergestellte Lösung wird tropfenweise auf eine als Anode geschaltete Kohleelektrode (Durchmesser etwa 6,4 mm und 3,2 mm Bohrung) gebracht. Eine angespitzte Kohleelektrode gleichen Durchmessers dient als Gegenelektrode. Die spektralanalytische Bestimmung erfolgt mit einem Hilger-Quarzspektrographen, Modell E, unter folgenden Aufnahmebedingungen: Anodenanregung, Gleichstrombogen 7 Amp., 220 Volt, Spaltbreite 0,03 mm, Belichtungsdauer 30 sec. Unter Verzicht auf eine Untergrundkorrektur werden die Linien 3039,06 Å (Ge) und 3032,77 Å (Sn) ausgewertet. Im Bereich von 0,1—2,0 μg Ge verläuft die Kennlinie linear. Die Reproduzierbarkeit der Bestimmung beträgt ± 10% des Germaniumgehaltes; weniger als 0,05 μg Ge können noch nachgewiesen werden. H. Zettler.

Über die flammenphotometrische Lithiumbestimmung in Spodumen (Lithiumaluminiumsilicat) berichten R. J. Brumbaugh und W. E. Fanus[1]. Die Messungen werden mit einem Beckman-Spektralphotometer, Modell DU, mit Flammenphotometerzusatz (Wasserstoff-Sauerstoffbrenner) bei einer Wellenlänge von 671 mμ und Spaltbreiten von 0,15 bzw. 0,25 mm für Li-reiche bzw. Li-arme Proben durchgeführt. Nach Mitteilung einer ausführlichen Vorschrift für die Herstellung der Analysen- und Eichlösungen werden die Störungseinflüsse der in Spodumen vorkommenden Begleitelemente auf die Li-Emission untersucht. In Lösungen, die 10 bzw. 50 ppm. (Teile je Million) Lithium enthalten, bewirken bis zu 50 bzw. 600 ppm. Kalium keine Änderung der Li-Emission. Über 100 ppm. Natrium vermindern die Emissionsintensität einer Lösung mit 100 ppm. Lithium. In derselben Weise wirken sich Aluminium- und aus dem Aufschluß stammende Schwefelsäuregehalte aus. Die Li-Eichlösungen werden deshalb mit einem Aluminiumzusatz von 270 ppm. versehen; die optimale Acidität der Lösungen beträgt 0,7 n. Während mehr als 70 ppm. Calcium die Li-Werte erhöhen, üben bis zu 30 ppm. Eisen und bis zu 250 ppm. Magnesium keinen Störungseinfluß aus. Es empfiehlt sich, die Analysenlösungen sowie die beiden, in der Li-Konzentration nächstliegenden Eichlösungen mehrfach zu messen und den Li-Gehalt der Analysenlösungen durch lineare Interpolation der gemessenen Endwerte zu errechnen. Die nach diesem Verfahren erreichbare Genauigkeit entspricht der Reproduzierbarkeit des Gerätes. Sie wird zu ± 0,74% des Li-Gehaltes angegeben. Bei Verwendung eines Perkin-Elmer-Flammenphotometers können ebenfalls befriedigende Ergebnisse erzielt werden. H. Zettler.

Die quantitative Analyse von Eisenerzen, die kleine Mengen Titan, Vanadin, Mangan, Chrom und Phosphor enthalten, beschreiben D. N. Grindley, E. H. W. J. Burden und A. H. Zaki[2]. Man extrahiert wie üblich nach dem Lösen das *Eisen* mit Äther aus salzsaurer Lösung, bringt die wäßrige Phase nach Abrauchen der Salzsäure mit Schwefelsäure auf ein bestimmtes Volumen und bestimmt nun in aliquoten Teilen nach colorimetrischen Methoden *Mangan* (Perjodatmethode von H. H. Willard und L. H. Greathouse[3]) *Titan* und *Vanadin*. *Chrom* wird volumetrisch, *Phosphor* besser nach gravimetrischen Verfahren bestimmt. K. Brodersen.

Spektrographische Bestimmung der Verunreinigungen in Kobaltoxyd. J. H. McClure und R. E. Kitson[4] untersuchten den Gehalt an Calcium, Barium,

[1] Analyt. Chemistry **26**, 463—465 (1954). Foote Mineral Co., Berwyn, Pa. (USA).
[2] Analyst. (London) **79**, 95—100 (1954). Ministry of Health, Khartoum, Sudan.
[3] J. Amer. chem. Soc. **36**, 2366 (1917); vgl. diese Z. **77**, 458 (1929).
[4] Analyt. Chemistry **25**, 867—868 (1953). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del. (USA).

Kupfer, Lithium, Eisen, Mangan, Chrom, Aluminium und Nickel. Zur Analyse füllten sie eine United Carbon Products(UCP.)-Elektrode höchster Reinheit, Type 102, welche mit einer 2,4 mm tiefen Bohrung versehen war, mit der Oxydprobe und regten unter Verwendung einer 100 (UCP.)-Elektrode als Gegenelektrode im Gleichstrombogen an. Der Abstand der Elektroden, welche sich 70 cm vorm Spalt des Spektrographen befanden, betrug 3 mm. Die Stromstärke des mit einer Spec-Power-Unit erzeugten Lichtbogens war 10 A. Zur Aufnahme diente ein 2,5 m-Jarrell-Ash-Spektrograph mit vorgeschaltetem Stufensektor bei 10 μ Spaltbreite. — Aufgenommen wurde mit 180 sec Belichtungszeit der Bereich von 2000—3800 Å in zweiter Ordnung auf zwei 254 mm-SA 1-Platten sowie der Bereich von 5000 bis 6700 Å in erster Ordnung auf einer Eastman-IN-Platte. Die Ausmessung der Spektren erfolgte mit Hilfe eines Jarrell-Ash-Densitometers, Modell 200, die Auswertung der Linienpaare geschah unter Benutzung der nach dem CHURCHILL-Verfahren ermittelten Schwärzungskurve. Die zwischen 0,001 und 3% liegenden Gehalte an Verunreinigungen konnten mit einem relativen Fehler von $\pm$ 20% bestimmt werden. Als Testsubstanzen dienten reinste Kobaltoxyde (Co_3O_4), die mit abgemessenen Mengen von Fremdlösung gemischt, in einem Vycortiegel eingedampft, 1 Std lang bei 500° C erhitzt und anschließend feinst verrieben und durchgemischt wurden. Die verwendeten Linienpaare (Bereiche in Klammern) sind nachstehend angegeben: Cu 2492,5 — Co 2512,3 (0,02—0,1%), Fe 2488,1 — Co 2512,3 (0,01—0,1%), Si 2514,3 — Co 2512,3 (0,01—1%), Cr 2726,5 — Co 2760,0 (0,03 bis 3%), Mn 2801,1 — Co 2760,0 (0,001—0,03%), Al 3092,7 — Co 3056,7 (0,002 bis 0,01%), Ni 3099,1 — Co 3056,7 (0,03—3%), Ca 4226,7 — Co 4248,2 (0,001—1,0%), Ba 6141,7 — Co 6189,0 (0,01—1%). W. SCHUHKNECHT.

Mit der potentiometrischen Bestimmung von Bor in Nickelborid befassen sich H. BLUMENTHAL und W. FALL[1]. Zur Abtrennung der Metalle bei der Borbestimmung in Legierungen und Boriden hat H. BLUMENTHAL[2] die Fällung mit $BaCO_3$ vorgeschlagen, doch ist sie gerade bei Nickel unbrauchbar, da der zur vollständigen Nickelfällung notwendige p_H-Wert zwischen 7,2 und 8,8 mit $BaCO_3$ nicht erreicht wird. Werden $Ba(OH)_2$ oder NaOH benutzt, so schließt die Metallfällung wechselnde Mengen von Borsäure ein. Bei Anwesenheit von größeren Mengen Nickel, wie im vorliegenden Fall, konnte auch das potentiometrische Verfahren von H. TANABE und K. HIDAKA[3] nicht verwendet werden. Verschiedene andere Autoren haben die Metallfällung bis zu einem mehr oder weniger willkürlich gewählten p_H-Wert, (z. B. 6,3; 6,9 und 7,6) durchgeführt und nach Zusatz von Mannit auf den betreffenden p_H-Wert zurücktitriert. Dies verlangt jedoch einen empirisch ermittelten Standardfaktor Borsäure zu Lauge. — Zur Verwendung der Methode mit festgesetztem p_H-Wert wurde die potentiometrische Titration mit einer visuellen verbunden, wobei ein gemischter Indicator (0,05 g Methylrot, 0,1 g Bromkresolgrün, 0,3 g Phenol- und 0,3 g Thymolphthalein in 100 ml Methanol) verwendet wurde. Aus der erhaltenen Kurve und dem beobachteten Farbwechsel ergab sich ein p_H-Wert des „fixierten" Endpunktes zwischen 7,2 und 7,6. Ein Vergleich der drei verschiedenen Titrationsverfahren zeigte eine Schwankung von 0,1—0,2% B bei einem mittleren Gehalt von etwa 14,5% B. In einem Vergleichsversuch einer bekannten Borsäurelösung, welcher Nickelsalz zugesetzt wurde, konnte auf diese Weise der Standardfaktor für die Lauge ermittelt werden. — Da der Nickelhydroxydniederschlag noch Borsäure zurückhält, wird er abfiltriert und der Borsäuregehalt nach Lösen in Salzsäure auf dieselbe Weise bestimmt. In Mischungen von 9—30% Bor beträgt die

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1120—1122 (1953). Amer. Electro Met. Corp., Yonkers, N.Y.

[2] Analyt. Chemistry **23**, 992 (1951); vgl. diese Z. **137**, 391 (1952/53).

[3] Annu. Rep. Takeda Res. Lab. **9**, 68 (1950).

Abweichung der gefundenen Menge, als der Summe der beiden Bestimmungen, nur wenige Zehntel bis Hundertstel Milligramm vom eingegebenen Gehalt. Die Analyse eines Handelspräparats von Bornickel und Nickelborid (Ni_2B) gibt nach doppelter Ausführung nur geringe Unterschiede. Die Zuverlässigkeit der Methode wurde durch Zusatz von Borsäure zur austitrierten Lösung einer Probe geprüft. Auch diese Versuche zeigten befriedigende Übereinstimmung. A. Schleicher.

Ein Verfahren zur Bestimmung des Borgehaltes in borhaltigen Kohlenstoffilmen gibt I. G. Young[1] an. Man erhält solche Filme, indem man auf keramischer Unterlage Kohlenstoff durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffverbindungen niederschlägt. Diese Filme haben als Halbleiter Bedeutung und ihre Eigenschaften werden durch Zusatz von Borverbindungen zum Reaktionsgemisch wesentlich beeinflußt. — *Arbeitsweise.* Man wägt so viel von dem keramischen Material ein, daß etwa 200—500 μg Bor vorliegen und löst unter Erhitzen mit 3 ml konz. Schwefelsäure und 5—10 Tropfen konz. Salpetersäure. Nach dem Abkühlen bringt man auf 50—60 ml, wäscht die keramischen Träger gründlich mit Wasser, trocknet sie bei 105° C und wägt sie. Der Gewichtsverlust entspricht dem Gewicht des abgelösten Films, wobei aber eine Korrektur angebracht werden muß für den Gewichtsverlust, den die gleiche Menge des keramischen Materials ohne Film bei derselben Behandlung erleidet. Um das Bor in der Lösung zu bestimmen, neutralisiert man mit gesättigter NaOH-Lösung gegen Methylrot, gibt 1 Tropfen Überschuß dazu, säuert mit Schwefelsäure (1:10) eben wieder an und fügt 2 Tropfen Überschuß davon hinzu. Nach 5 min Kochen kühlt man ab, stellt mit 0,015 n Natronlauge p_H 7,0—7,3 elektrometrisch ein, setzt 3,0 g Mannit hinzu und titriert nun mit 0,015 n Natronlauge wieder auf denselben p_H-Wert. — Die Genauigkeit betragt etwa 5% für 50—500 μg Bor. Mit borfreien Gläsern und mit den Reagentien muß ein Blindwert ermittelt werden. G. Denk.

Zur Bestimmung von Tonmineralien im Boden werden von D. Schroeder[2] folgende sechs neuere Methoden besprochen und ihre Vor- und Nachteile sowie Anwendungsmöglichkeiten erörtert: Elektronenmikroskopie, Röntgenographie, Glycolmethode nach R. S. Dyal und S. B. Hendricks[3], Thermoanalyse nach O. E. Radczewski und R. Rath[4], Phasenkontrastmikroskopie und Elektrophorese nach A. H. Beavers und B. L. Larson[5] sowie nach F. J. Stevenson, J. D. Marks, J. E. Varner und W. P. Martin[6]. Für die quantitative Untersuchung von Tonmineralgemischen, wie sie im Boden vorliegen, sind Paralleluntersuchungen mit mehreren Methoden notwendig. W. Grütz.

Über die flammenspektrophotometrische Natrium- und Kalium-Bestimmung in Pflanzenextrakten berichten H. M. Bauserman und R. R. Cerney jr.[7]. Die Messungen wurden mit dem Beckman-Quarzspektrophotometer DU mit Flammenphotometeransatz durchgeführt. — *Ausführung.* Eine abgemessene Probelösung wird im 100 ml Meßkolben mit 25 ml einer Lithiumchloridstammlösung (1500 μg Li/ml) versetzt und zur Marke aufgefüllt. In dieser Lösung befinden sich als „Innerer Standard" jetzt 375 μg Li ml. Daneben wird eine reine Lithiumlösung mit 375 μg

[1] Analyt. Chemistry **26**, 753—754 (1954). Internat. Resistance Co., Philadelphia.
[2] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **64**, 209—216 (1954). T. H., Hannover.
[3] Soil. Sci. Proc. **16**, 45 (1952).
[4] Ber dtsch. keram. Ges. **29**, 247 (1952).
[5] Soil. Sci. Proc. **17**, 22 (1953).
[6] Soil. Sci. Proc. **16**, 69 (1952).
[7] Analyt. Chemistry **25**, 1821—1824 (1953). Amer. Crystal Sugar Co., Rocky Ford, Colo. (USA).

Li/ml angesetzt und mit dieser bei 670,8 mμ die 100%-Durchlässigkeit am Instrument eingestellt. Anschließend wird die Lithiumintensität der Probelösung gemessen. Ist die Abweichung von 100% groß, so ist es nötig, eine weitere Verdünnung der Probelösung zu bereiten, so daß die Abweichung möglichst gering wird. Dann werden mit dieser Lösung bei 589 mμ die Natrium- und bei 767 mμ die Kaliumintensität gemessen und mittels Korrekturfaktoren, die man empirisch festgestellt hat, die wahren Gehalte errechnet. Dies wird an einem Beispiel erläutert. Zur Aufstellung der Eichkurven werden reine Lösungen und auch solche mit Zusätzen an Alkohol und Saccharose verwendet. H. Pohl.

Für die gleichzeitige polarographische Bestimmung kleiner Mengen Zink und Mangan in tierischem Gewebe, Pflanzenmaterial und Bodenproben schlägt G. B. Jones[1] vor, die Probe zunächst mit Kupferron eisenfrei zu machen und dann Zn und Mn mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat (I) zu extrahieren. *Ausführung.* 1—2 g ofentrockenes Material werden mit Salpetersäure, Überchlorsäure und Schwefelsäure digeriert und die Kieselsäure wird abzentrifugiert. Nach dem Verdünnen auf 50 ml werden Eisen und Kupfer erschöpfend mit 5%iger Kupferronlösung und Chloroform extrahiert. Man wäscht zweimal mit Chloroform nach. Dann werden 5 ml 10%ige Ammoniumtartratlösung (zuvor mit I und Chloroform behandelt), 3 Tropfen 0,1%ige Bromkresolgrünlösung in Äthanol und Ammoniak bis zur Blaufärbung (p_H 5,5) zugesetzt. Mit 30 mg I (oder 3 ml 1%iger Lösung von I) wird schnell geschüttelt und mit 5 ml Chloroform durch Schütteln während 1 min extrahiert. Es wird so lange mit neuen Portionen verfahren, bis das Chloroform farblos bleibt. Nach Abdampfen des Chloroforms werden die Carbaminate mit 8 Tropfen konz. Schwefelsäure und 10 Tropfen konz. Salpetersäure (also ohne Überchlorsäure) erhitzt und sämtliche organischen Bestandteile zerstört. Dann wird vollkommen abgeraucht. Um die Auflösung der Salze zu erleichtern, raucht man mit wenig Salzsäure ab, vertreibt die Salzsäurereste mit Wasser und löst schließlich in 3 ml LiCl-Grundlösung auf (0,1 m an LiCl mit 0,005% Gelatine und höchstens 10 Tage alt). Nach Durchleiten von Stickstoff oder Wasserstoff wird zwischen −0,8 und −1,7 V gegen die Quecksilberbodenanode polarographiert ($E^1{}_2$[Zn] = −1,0 und $E^1/_2$[Mn] = −1,5 V). — In Bodenproben wird Eisen zunächst nach J. E. Wells und D. P. Hunter[2] mit Amylacetat und dann erst mit Kupferron extrahiert. Sind Co und Ni zugegen, dann wird die Extraktion der Carbaminate besser bei p_H 9,5 vollzogen, nachdem 5 ml 1%ige Dimethylglyoximlösung zugesetzt und das Ni mit Chloroform extrahiert ist. Bei hohem Ca-Gehalt wird der Extraktion bei p_H 5,5 eine Behandlung mit Dimethylglyoxim und eine zweite Extraktion beim p_H 9,5 angeschlossen. — Analysen bei den Verhältnissen Zn : Mn = 1 : 2 und 1 : 50 gelingen zuverlässig bei einem Zn-Gehalt von nur 1 mg% in Pflanzenmaterial. K. Cruse.

Über Prinzip und Methoden der farbunabhängigen Trübungsmessung, speziell bei Ölen berichtet H.-D. Schulz-Methke[3]. Der Standard der Trübung wird festgelegt durch die Eigenschaft der trüben Lösungen, auf einen Lichtstrahl zerstreuend zu wirken. Um den Einfluß der Färbung von Lösungen auszuschalten, wird eine Meßanordnung beschrieben, bei der die Lichtwege für den gestreuten und nichtgestreuten Strahl annähernd gleich sind, da sich dann die Schwächung durch die Absorption aufhebt. Eine geeignete Apparatur wird geschildert, die sich auch für die laufende Betriebskontrolle eignet. G. Denk.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 88—97 (1954). Commonwealth Scient. Industr. Research Organiz., Univ. Adelaide (Südaustralien).

[2] Analyst (London) **73**, 761 (1948).

[3] Fette u. Seifen **56**, 242—245 (1954). Lab. der Firma Dr. B. Lange, Berlin.

Zur Analyse von Öl-Wasser-Emulsionen, die durch Seife oder Reinigungsmittel stabilisiert sind, führen R. P. HARKER, J. M. HEAPS und J. L. HORNER[1] eine Trennung über ein Gemisch eines Ionenaustauschers (Harz) mit Tierkohle aus, aus dem die adsorbierten öligen Anteile dann nacheinander eluiert und analysiert werden können. An Permutit (Zeocarb 225), gemischt mit gepulverter Tierkohle, tropfen 0,05—0,4%ige Seifenlösungen als klares Percolat ab. Elution mit Äthanol führt zu 98—100%iger Ausbeute. Enthält die Emulsion auch Lanolin, das mit Äthanol nicht eluiert wird, so kann anschließend mit Trichloräthylen eluiert werden: Ausbeute 99%. Natriumcetylsulfat (als Stabilisierungsmittel) wird besonders fest adsorbiert, seine Elution gelingt mit Äthylenglykol. Verseifen des Eluats mit Salzsäure und Titration mit Natronlauge zeigt 100%ige Ausbeute an. Das Harz kann regeneriert werden. Vor Gebrauch ist eine SOXHLET-Extraktion mit dem Elutionsmittel geboten. K. CRUSE.

Die Trennbarkeit von Kohlenwasserstoffen durch Elutionschromatographie haben H. M. TENNEY und F. E. STURGIS[2] eingehend untersucht. Für die systematischen Versuche wurde eine Säule von 5 mm Weite verwendet, die 12 ml Adsorbens faßt, und deren Auslauf direkt in eine geeignete Küvette vor einem Ultrarotspektrometer (Perkin-Elmer) mündet, mit dem die Konzentrationsänderungen des Eluats verfolgt werden. Zunächst wird die Säule evakuiert und dann mit Entwickler gefüllt, aus dessen aufgenommener Menge der freie Raum in der Säule ermittelt wird. Nach Aufgabe von 0,1 ± 0,01 ml Probe wird so lange eluiert, bis der Perkin-Elmer die ersten Anteile der Probe anzeigt. Die dazu notwendige Menge Lösungsmittel, auf den entsprechenden Wert für den freien Raum bezogen, wird als „Appearance factor" bezeichnet. Dann wird diejenige Lösungsmittelmenge bestimmt, die benötigt wird, bis der Gehalt an Kohlenwasserstoff im Eluat auf 5% des Maximalwertes abgesunken ist (= 98% Ausbeute). Dieses Volumen wird „Disappearance factor" genannt. Das Verhältnis beider Faktoren wird als Maßzahl für den Vergleich der Trennwirkung verschiedener Adsorbentien verwendet. Außerdem sind der Einfluß der Geometrie der Säule, des Verhältnisses von Beladung zur Adsorbensmenge, von Korngröße des Adsorbenses und der Fließgeschwindigkeit des Lösungsmittels untersucht. Die umfassenden Ergebnisse, die auch für die Analytik große Bedeutung haben, können jedoch an dieser Stelle nur andeutungsweise aufgezeigt werden. So sei angegeben, daß an Silicagel die folgenden Trennungen möglich sind: 1. Monoolefine von Diolefinen, 2. Monoolefine von Aromaten, 3. die teilweise Trennung der acyclischen von cyclischen Monoolefinen. An Aluminiumoxyd gelingt die Trennung der Aromaten nach der Zahl der Kerne. Aktivkohle ermöglicht eine teilweise Trennung der geradkettigen Paraffine von anderen gesättigten Kohlenwasserstoffen. K. CRUSE.

Eine Übersicht über die Analyse technischer Lösungsmittel sowie deren Gemische gibt F. W. KERCKOW[3]. *Chlorkohlenwasserstoffe* und *Kohlenwasserstoffe* lösen als sauerstofffreie Verbindungen Jod mit violetter Farbe, während die sauerstoffhaltigen mit brauner Farbe lösen. Aromatische Verbindungen erkennt man an der Nitrierbarkeit, aliphatische und cycloaliphatische Verbindungen an ihrer Unlöslichkeit in Dimethylsulfat. — Für *Alkohole* existieren zum Nachweis der Hydroxylgruppe die Rotfärbung mit salpetersaurer Ammonium-cer(IV)-nitratlösung[4],

[1] Nature (London) **173**, 634—635 (1954). Wool Industries Res. Assoc., Torridon, Leeds (England).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 946—953 (1954). Esso Standard Oil Co., Baton Rouge, La.

[3] Angew. Chem. **66**, 27—32 (1954). BASF, Ludwigshafen/Rh.

[4] DUKE, F. R., and G. F. SMITH: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 201 (1940); vgl. diese Z. **122**, 79 (1941).

die Blaufärbung mit salpetersaurer Natriumchromatlösung[1] und die Rotfärbung bei der Lösung des Vanadin-Oxychinolinkomplexes[2]. Die Identifizierung erfolgt meist über Ester oder andere Umsetzungsprodukte mit bekanntem Schmelz- oder Siedepunkt. Glykole und Glykolmonoalkyläther werden an ihren mit Chromschwefelsäure entstehenden Oxydationsprodukten unterschieden. Während dabei aus Glykol und Glykolmonomethyläther nur CO_2 gebildet wird, entsteht aus 1,2-Propylenglykol und Glykolmonoäthyläther noch Essigsäure. – *Ketone* erkennt man an ihrer Oximierbarkeit, die einzelnen Verbindungen an dem Schmelzpunkt ihrer Oxime, Semicarbazone und p-Nitrophenylhydrazone. *Ester* lassen sich durch Verseifung quantitativ bestimmen. - Zur Trennung von *Fettsäuren* und *Oxysäuren* dampft man die bei der Verseifung entstandenen Alkohole mit Wasserdampf ab, versetzt mit der dem angewandten Alkali genau entsprechenden Menge Schwefelsäure und destilliert anschließend mit Wasserdampf die Fettsäuren in eine durch entsprechende Heizung auf konstantem Volumen gehaltene Laugevorlage. Im Destillationsrückstand titriert man die Oxysäuren acidimetrisch mit Phenolphthalein als Indicator. — Bei *Äthern* ist man auf die Isolierung der einzelnen Verbindungen angewiesen, die dann an Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex erkannt werden können. — In neuerer Zeit verwendete *stickstoffhaltige Lösungsmittel* werden durch ihre Hydrolyseprodukte gekennzeichnet. Aus Acetonitril entstehen dabei Essigsäure und Ammoniak, aus Dialkylcyanamiden Kohlensäure, Ammoniak und Dialkylamin. K. Brodersen.

Ein Schnellverfahren zur Analyse eines Gemisches von Butanol, Aceton und Äthanol in den *Gärungsprodukten bei der technischen Butanolgewinnung* beschreibt J. Sisquella-Argila[3]. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß man in einem Teil der Probelösung das Aceton auf Grund der Überführung in Jodoform jodometrisch bestimmt, 2 weitere Teile der Probelösung mit Dichromat bei 2 verschiedenen Konzentrationen an Schwefelsäure oxydiert und die unverbrauchten Dichromatreste maßanalytisch bestimmt. Mit Hilfe von 2 empirischen Gleichungen können dann die Gehalte an Butanol und Äthanol berechnet werden. Eine weitere, etwas umständlichere Möglichkeit besteht darin, daß man die zu prüfende Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff unter bestimmten Bedingungen schüttelt und in der verbleibenden wäßrigen Phase die Dichromatoxydation durchführt. Angaben über die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Verfahren werden nicht gemacht. Einzelheiten über die Ausführung des Untersuchungsverfahrens mögen in der Originalarbeit eingesehen werden. Irmgard Schweitzer.

1,2-Propylenglykol in Äthylenglykol läßt sich nach Ch. B. Jordan und V. O. Hatch[4] durch die Bildung von Jodoform und dessen volumetrische Bestimmung ermitteln. — *Ausführung.* 0,07 –0,10 g der zu prüfenden Substanz werden mit 0,5 ml konz. Salpetersäure versetzt, 20 min auf 50° C erhitzt und verschlossen. Nach 10 min fügt man 7 ml 4 n Jodlösung (508 g Jod + 1000 g KJ im Liter) zu, verschließt, schwenkt 5 min um und gibt tropfenweise während 10 min unter Umschwenken 10 ml 2,5 n methanolische Natronlauge zu, dann 5 ml Jodlösung, wieder 10 ml der Natronlauge binnen 5—10 min, erneut 5 ml Jodlösung und ein drittes Mal 10 ml

[1] Fearon, W. R., and D. H. Mitchel: Analyst (London) **57**, 372 (1932); vgl. diese Z. **92**, 306 (1933).

[2] Buscarons, F., J. L. Marín und J. Claver: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **3**, 310 (1949); vgl. diese Z. **130**, 369 (1949/50).

[3] Inform. Quím. analít. **8**, 133—138 (1954). Técn. Ind. Químico, Mauresa (Spanien).

[4] Analyt. Chemistry **25**, 636—638 (1953). Paint Chem. Lab., Aberdeen Proving Ground, Pa. (USA).

der Natronlauge. Man erwärmt 3—4 min lang auf 50° C, versetzt rasch mit 15 ml 10%iger wäßriger Natronlauge und dann in 1—2 ml-Anteilen solange mit einem Gemisch aus 4 Vol 2 n Thiosulfatlösung und 1 Vol 2 n wäßriger Natronlauge, bis sich die kanariengelbe Färbung nicht mehr ändert. Nach Zugabe von 150 ml Wasser von 35—45° C läßt man 30 min stehen. Sollten Jodoformkristalle ausfallen, filtriert man sie ab, wäscht sie mit kleiner Menge Wasser und vereinigt Filtrat und Waschflüssigkeit. Fallen keine Kristalle aus, so behandelt man das Gemisch weiter wie unten für das Filtrat angegeben ist. — Den Filterrückstand löst man in 75 ml Isopropyläther, fügt genau 25 ml 0,1 n alkoholische Silbernitratlösung, 75 ml Benzol und 30 ml absolutes Methanol hinzu, befestigt den Kolben über einem Dampfbad und leitet trockene Luft ein. Nach Einengung auf etwa die Hälfte fügt man weitere 25 ml alkoholische Silbernitratlösung zu, setzt das Verdampfen fort, bis der Inhalt zur Trockne eingedampft ist, unterbricht dann den Luftstrom und erhitzt noch weitere 30 min auf dem Dampfbad. Hierauf versetzt man mit 100 ml Wasser und 3 ml Eisen (III)-ammoniumsulfatlösung (35 g in 100 ml Wasser und 6 n Salpetersäure bis zum Verschwinden der braunen Färbung) und titriert mit 0,1 n Kaliumthiocyanatlösung. — Im vorerwähnten Filtrat bzw. Reaktionsgemisch bestimmt man das Jodoform, indem man zuerst mit dreimal je 25 ml Benzol extrahiert, die Auszüge vereinigt, mit 75 ml Isopropyläther und 25 ml 0,1 n alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, über dem Dampfbad erhitzt und dann wie oben verfährt. — Die Blindbestimmung wird mit 75 ml Isopropyläther, 75 ml Benzol, 30 ml Methanol und 25 ml alkoholischer Silbernitratlösung ausgeführt. Die Berechnung erfolgt aus der Formel: % 1,2-Propylenglykol $= [(B - A) \times N \times 0{,}076 \times 1{,}39 \cdot 100] : W$. Darin bedeuten B die im Blindversuch verbrauchten Milliliter Kaliumthiocyanatlösung, A die im Hauptversuch verbrauchten, N die Normalität der Thiocyanatlösung und W die Einwaage. Der in der Formel auftretende Faktor 1,39 rührt daher, daß vom eingesetzten Propylenglykol nach dieser Methode stets nur 72 · 1,5% gefunden werden. Die die $CH_3 \cdot CO$-Gruppe enthaltenden Verbindungen sowie Verbindungen, die durch Oxydation in solche mit dieser Gruppe übergehen, stören. H. Freytag.

Zum Nachweis pflanzlicher Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Milchsäure und Bernsteinsäure, eignet sich, insbesondere zur *Prüfung von Melasse* nach ihrer Reinigung mittels Ionenaustauschersäulen, wie É. Pichler-Magyar[1] feststellt, die papierchromatographische Rundfiltertechnik nach Rutter. Chromatogramme auf Sch. & Sch.-Rundfilter Nr. 593 sind binnen 3,5—4 Std mit einem Gemisch von Benzin-Butanol- 5%iger schwefliger Säure (1:1:2) zu erhalten. Die Oxalsäure verbleibt auf dem zentralen Startpunkt; die Weinsäure tritt in einem selbständigen Ring auf, Äpfelsäure-Citronensäure sowie Milchsäure-Bernsteinsäure lassen sich nicht trennen. Bessere Ergebnisse gewinnt man mit dem Filterpapier Nr. 602 bei einer Laufzeit von 24 Std, wodurch Äpfelsäure und Citronensäure unterscheidbar sind. Mit Hilfe eines Gemisches von 75% Phenol, 24% Wasser und 1% Ameisensäure werden Aminosäuren und die vorerwähnten Säuren gleichzeitig in Melasse nachgewiesen, indem eine Hälfte des Chromatogramms mit Ninhydrin, die andere mit 0,2%iger alkoholischer Bromphenolblaulösung entwickelt wird. Die R_f-Werte ergeben sich für Weinsäure zu 26,5, für Citronensäure 27,5, Äpfelsäure 41,5, Bernsteinsäure 61, Milchsäure 63. H. Freytag.

Über die acidimetrische Bestimmung von Calciumlactat berichten J. Smelik und O. Zeiser[2]. Die zur Herstellung von technischer Milchsäure aus Calcium-

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 92–96 (1953) [Ungarisch] (mit dtsch. Zus.-fass.). Cukoripari Kutáto Int. Budapest.

[2] Österr. Chemiker-Ztg. **54**, 180—182 (1953). Techn. Hochsch., Wien.

lactat und Schwefelsäure notwendigen Säuremengen müssen genauestens ermittelt werden, da ein Überschuß nur schwer zu beseitigen ist. Von den hierzu in Vorschlag gebrachten Methoden kommen vor allen Dingen die konduktometrischen in Betracht, da es sich hier um die Bestimmung einer starken Säure neben einer schwachen handelt. Der Umsatz von Calciumlactat mit Schwefelsäure zu $CaSO_4$ und freier Milchsäure erfolgt jedoch erst bei höherer Temperatur vollständig; man setzt zweckmäßig einen Überschuß an Säure zu und mißt diesen nach dem Erkalten mit Lauge zurück. Die Gleichgewichtseinstellung zwischen Calciumlactat und Sulfat-Ionen ist erst nach 1½—2 Std beendet, so daß sich erst nach dieser Zeit der richtigere, kleinere Säuregehalt ergibt. Der eingeschlagene Weg stellt zwar keine genaue analytische Methode dar, aber er führt doch zu praktisch richtigen Werten, so daß eine hinreichend schwefelsäurefreie Milchsäure erhalten werden kann. — *Vorschrift.* Man löst 1,0—1,5 g Calciumlactat oder 2—3 ml der im Betrieb zur Verarbeitung vorliegenden Calciumlactatlösung von 30° Be in 100 ml Wasser, fügt 10—15 ml genau abgemessener 1 n Schwefelsäure hinzu, erhitzt 5 min zum Sieden und titriert nach 2 Std mit 1 n Natronlauge konduktometrisch zurück. Aus der Differenz ergibt sich die zur Zersetzung des Lactats erforderliche Schwefelsäuremenge. A. Schleicher.

Ein chromatographisches Schnellverfahren zur Bestimmung von Glycerin neben Zuckern und Melasse wird von K. Sporek und A. F. Williams[1] genau beschrieben. Eine kurze Mitteilung darüber erschien bereits früher[2]. — *Ausführung.* In ein innen siliconisiertes Glasrohr (25 cm Länge, 1,8—2,0 cm ⌀, unten auf 6 mm ⌀ verjüngt) füllt man eine Suspension von 2,5 g grobem Cellulosepulver (Whatman) in 100 ml Aceton und läßt, wenn sich die Celluloseteilchen abgesetzt haben, das Aceton abfließen. Dann fügt man weiteres Aceton und 5 g Aluminiumoxyd (für chromatographische Zwecke) zu, läßt wieder abfließen, gibt 100 ml Lösungsmittel (950 ml Aceton, 50 ml Wasser, 0,5 ml Eisessig) auf und läßt bis zum oberen Rand der Aluminiumoxydschicht abfließen. Die zu analysierende Probe (5 ml Gärflüssigkeit bzw. 1 g Melasse, in Wasser zu 5 ml gelöst) versetzt man mit 0,8 Na_2SO_3, 1 g krist. Natriumacetat (+ 3 H_2O) und 0,1 ml (bei alkalischen Gärlösungen mit 0,2—0,3 ml) Eisessig, fügt nach 5 min 15 g Aluminiumoxyd zu und bringt mit Hilfe von 50 ml Lösungsmittel auf die Säule. Nachdem man durch Nachdrücken mit der Hauptsäule vereinigt hat, läßt man das Lösungsmittel bis zur Al_2O_3-Oberfläche abfließen und spült dann mit Lösungsmittel nach, bis sich insgesamt 250 ml Eluat angesammelt haben. Man engt das Eluat auf dem Dampfbad auf etwa 20 ml ein, verdünnt mit Wasser auf 250—300 ml, verkocht CO_2 und bestimmt Glycerin nach dem Perjodatverfahren von J. W. B. Erskine, C. R. N. Strouts, G. Walley und W. Lazarus[3], das etwas abgeändert wurde (7 min genügen zur Oxydation, 5 min zur Beseitigung des Perjodatüberschusses mit Äthylenglykol). Die zur Titration benötigte 0,1 n Natronlauge stellt man gegen 1 g Melasse ein, der man eine bestimmte Menge (z. B. 0,5 g) Glycerin zufügt. Ein Blindwert ist mit der gleichen Melasseeinwaage zu ermitteln. 1 ml 0,1 n Lauge entspricht etwa 0,0095 g Glycerin.
H. Freytag.

Vinylidencyanid (I) kann nach W. P. Tyler, D. W. Beesing und S. J. Averill[4] auf Grund seiner Kondensationsreaktion mit Anthracen [s. Gl.(A.)] colorimetrisch ermittelt werden. — *Arbeitsvorschrift.* Etwa 1 g I wägt man in einen mit trockenem

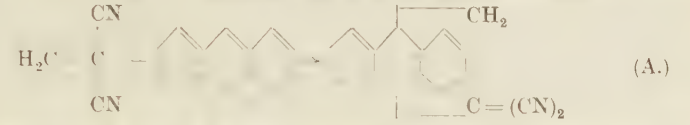
[1] Analyst (London) **79**, 63—69 (1954). Insp. Chem. Ind., Ltd., Stevenston, Ayrs. (England.)

[2] Williams, A. F.: Nature (London) **171**, 655 (1953); vgl. diese Z. **143**, 385 (1954).

[3] Analyst (London) **78**, 630 (1953); vgl. diese Z. **146**, 126 (1955).

[4] Analyt. Chemistry **26**, 674—677 (1954). B. F. Goodrich Res. Center, Breckville, Ohio (USA).

Toluol nahezu gefüllten 100 ml-Meßkolben genau ein und füllt mit Toluol bis zur Marke auf. In einen 125ml-Erlenmeyer-Kolben wägt man so viel Anthracen genau ein, daß die Einwaage einen Überschuß von etwa 35% gegenüber dem eingesetzten I ($-1/10$ der Einwaage) ausmacht. 10 ml der I-Lösung werden in den Kolben pipettiert, mit 5 ml



(A.)

Toluol nachgespült und nach Aufsetzen eines völlig trockenen Kühlers 45—60 min lang am Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der Kondensation spült man den Kühler mit 10—15 ml Toluol in den Erlenmeyerkolben, überführt dessen Inhalt nach Abkühlung in einen 100 ml-Meßkolben und füllt mit Toluol auf. 10 ml dieser Lösung verdünnt man sodann mit Toluol oder Benzol auf 200 ml und bestimmt von dieser Verdünnung die Extinktion des Anthracenüberschusses bei 359 mμ im Vergleich zu einer Standardlösung (45 mg l). Da das Kondensationsprodukt bei dieser Wellenlänge nicht absorbiert und die Kondensation bei den angeführten Arbeitsbedingungen quantitativ verläuft, kann somit der Gehalt der eingewogenen I-Probe festgestellt werden. Anthracen und Toluol müssen von reinster Qualität sein, Toluol muß über Phosphorpentoxyd aufbewahrt werden. Bezüglich der Einzelheiten und der Berechnung der Analysenergebnisse wird auf das Original verwiesen. K. Söllner.

Für die Bestimmung von Naphthalin in Waschöl oder Koksofengas geben N. J. Klein und G. W. Struthers[1] ein *UR-* und ein *UV-spektrophotometrisches Verfahren* an. — *Naphthalinbestimmung im Waschöl.* Die nötigen Standardproben stellt man her durch Lösen von je 0,0800 g reinem Naphthalin in 2,000—16,000 g naphthalinfreiem Waschöl und Verdünnen jeder dieser Lösungen mit Isooctan auf 100 ml. Von der zu untersuchenden Probe mit 1,50—2,00% Naphthalin wägt man 4,000 g in einen 100 ml-Meßkolben ein (bei einem Naphthalingehalt von 0,50% sind 16,00 g, bei 4,00% 2,000 g Einwaage erforderlich). Die Absorption soll sich zwischen 0,090 und 0,360 bewegen. Die Einwaage verdünnt man mit Isooctan zur Marke und trocknet einen Teil dieser Lösung durch Schütteln mit 0,5 g Natriumchlorid in einem 25 ml-Meßkolben. Den Spalt des UR-Spektrophotometers setzt man auf 0,222 mm bei 12,50 μ fest. Eine 0,5 mm-Zelle füllt man mit der trocknen Öl-Isooctanlösung und mißt im Bereich von 12,50—13,02 μ. Dann füllt man die Zelle mit jener Standardlösung, deren Waschölgehalt dem der zu prüfenden Probe am nächsten kommt und mißt im gleichen Spektralbereich. Benzol, Phenol, Toluol und Xylol stören, Benzol und Toluol am wenigsten, Xylol am meisten. Von den störenden, weniger häufig vorkommenden Verbindungen wurden Anthracen und einige Naphthalinderivate untersucht (vgl. Tabellen im Original). Bei 10 verschiedenen Standardproben mit 2,49% Naphthalin wurde eine Genauigkeit von 3,2% relativ gefunden. — *UV-spektrophotometrische Naphthalinbestimmung in Koksofengas.* Die Standardlösungen bereitet man aus einer Stammlösung von 0,01 g reinem Naphthalin in 100 ml Cyclohexan durch Verdünnung entsprechender aliquoter Anteile auf 100 ml mit gleichem Lösungsmittel. Zwischen 0,001—0,005 g/100 ml Cyclohexan ist das Beer-Lambertsche Gesetz bei 309, 311,5 und 318,5 mμ erfüllt. Von der zu untersuchenden Gasprobe leitet man etwa 60 Liter mit einer Geschwindigkeit von etwa 30 l/Std in 100 ml auf 10° C gekühltes Cyclohexan ein. Die Cyclohexanlösung bringt man in einen 100 ml-Meßkolben und verdünnt mit Cyclohexan zur Marke.

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1818—1821 (1953). E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Charleston, W. Va. (USA).

Zunächst mißt man zur Korrektur die Absorption beider mit reinem Cyclohexan gefüllten Zellen bei einer Spaltbreite von 0,40 mm bei 309, 311,5 und 318,5 mμ. Die eine Zelle füllt man nach Entfernung des Cyclohexans mit der Probenlösung und mißt bei 311,5 mμ die Absorption. Ist diese größer als 0,600, so verdünnt man 50 ml der Lösung auf 100 ml mit Cyclohexan und photometriert nun bei den erwähnten drei Wellenlängen. Vor der Berechnung korrigiert man die gemessenen Absorptionen. Dann ermittelt man die Grundlinienabsorption A_B des Naphthalins für 311,5 mμ aus $A_B = 0{,}74 \cdot A_{309} + 0{,}26 \cdot A_{318.5}$. Benzol, Toluol und Xylol stören nicht. Der Relativfehler wurde zu 1,6% bestimmt. H. Freytag.

Für den Nachweis von o-Trikresylphosphat (TKP) und ähnlichen Weichmachern empfiehlt K. Braunsdorf[1] folgenden *Untersuchungsgang*. 1. Bestimmung des Ätherextrakts, 2. Ermittlung des Brechungsindexes des Ätherextrakts bei 20° C, 3. Prüfung des Ätherextrakts auf P_2O_5, gegebenenfalls quantitative Bestimmung von P_2O_5. — Liegt der Brechungsindex unter 1,497 und ist P_2O_5 nicht oder nur in geringen Mengen (bis 1%) nachweisbar, so ist TKP nicht vorhanden. Bei einem Brechungsindex von 1,51—1,56 und stark positiver Reaktion auf P_2O_5 ist TKP anwesend, sofern auch positive Phenolreaktionen erhalten werden. H. Sperlich.

Zum Nachweis von o-Trikresylphosphat in Naturkautschuk- und Buna-Vulkanisaten verwenden D. Heuer und M. Rachner[2] die von B. Wurzschmitt[3] zum Nachweis in Kunststoffgegenständen ausgearbeitete Methode. Noch bei 0,25% Trikresylphosphat (mit einem ortho-Anteil von 25%) in einer Gummiprobe war der Nachweis sehr deutlich. H. E. Frey.

Kleine Mengen von m-Dinitrobenzol in Nitrobenzol lassen sich nach F. G. Angell[4] durch Anreicherung in einer Aluminiumoxydsäule und anschließende Polarographie oder Colorimetrie bestimmen. — *Arbeitsweise*. Man stellt eine Säule von 25 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser aus Aluminiumoxyd (Peter Spence's, Grad 0) her, befeuchtet sie mit 25 ml Leichtbenzin (Kp 60—80° C) und gibt die Nitrobenzolprobe (2—3 g gelöst in 50 ml Leichtbenzin) darauf. Man entwickelt mit 350 ml eines Gemisches von Leichtbenzin und 20 Vol% Benzol, beläßt über Nacht und drückt dann über weißem Papier die Säule heraus, wobei sie in 10 Teile von je 2,5 cm Länge zerbrochen wird. Die Anteile 5—9 trocknet man bei 100° C 15 min lang, schüttelt sie dann mit je 10 ml Äthanol und läßt das Aluminiumoxyd absetzen. Jeweils 0,5 ml der überstehenden äthanolischen Lösung versetzt man mit 0,5 ml einer 2,5%igen Natronlauge und 3,0 ml Aceton. Fraktionen ohne positive Reaktion verwirft man, solche mit deutlicher Rosa- oder Fuchsinfärbung führt man der polarographischen und solche mit schwacher Rosafärbung der colorimetrischen Bestimmung zu. — *Polarographie* (mehr als 0,02% m-Dinitrobenzol): Zuerst stellt man eine Eichkurve her mittels einer alkoholischen Standardlösung mit 0,2—1,0 mg m-Dinitrobenzol je 5 ml, die man mit Grundlösung (Vermischen von 100 ml 1 n Natronlauge, 500 ml 2 n Ammoniumchloridlösung, 20 ml 5%iger Gelatinelösung und 280 ml dest. Wasser) auf 12,5 ml verdünnt. Man polarographiert bei 25 ± 0,5° C unter Benutzung einer gesätt. Kalomelelektrode als Bezugselektrode, einer Quecksilbertropfelektrode mit einer Tropfzeit von 3 sec und einer Galvanometerempfindlichkeit von $^1/_{100}$ oder $^1/_{20}$ (Cambridge-Polarograph). Zur Ausführung

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **93**, 222—227 (1954). Bez.-Hygiene-Inst. Magdeburg.

[2] Pharmazie **8**, 1028—1029 (1953).

[3] Diese Z. **129**, 238 (1949).

[4] Analyst (London) **78**, 603—606 (1953). Imp. Chem. Ind., Ltd., Billingham, Co., Durham (England).

der Analyse zentrifugiert man den äthanolischen Extrakt und verdünnt 5 ml davon wie vor beschrieben. — *Colorimetrie* (weniger als 0,02% m-Dinitrobenzol): Die Eichkurve erhält man hier mittels einer alkoholischen Lösung von 0,02 –0,1 mg m-Dinitrobenzol je 5 ml, die man mit 0,25 ml der 2,5%igen Natronlauge verdünnt und nach 5 min durch ein Ilford 605- und Calorex H 503-Filter mißt. Die Analyse führt man mit 5,0 ml des klaren alkoholischen Extraktes durch, den man in einem verschließbaren 25 ml-Meßzylinder mit 0,25 ml der 2,5%igen Natronlauge versetzt, auf 25 ml mit Aceton verdünnt und vermischt. Genau 5 min danach mißt man die Extinktion bei 605 mμ in einer 4 cm-Zelle. H. Freytag.

Die photometrische Kennzeichnung von Gemischen der isomeren Trinitrotoluole führt R. Carpignano[1] mit Hilfe der Farbreaktionen durch, die diese Verbindungen in Aceton mit konz. wäßriger Ammoniaklösung geben. Die Lichtabsorption der sich entwickelnden Färbung wurde in Abhängigkeit von der Zeit untersucht, und zwar bei binären Gemischen von α-/β-, α-/γ- und α-/η-*Trinitrotoluol* mit 50% α-Trinitrotoluol, bei dem α- β- γ- η-*Gemisch*, entsprechend dem durch direktes Nitrieren des Toluols erhaltenen Industrieprodukt *Tritol*, sowie bei dem Gemisch von α-*Trinitrotoluol mit Pikrinsäure*. Auf Grund des verschiedenen Verhaltens der einzelnen Trinitrotoluole werden für die Wellenlängen 650, 580, 550, 530, 490 und 420 mμ die charakteristischen Absorptionskurven in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen. Die Messung erfolgt mit einem Photocolorimeter (Lumetron) in 18 mm-Küvetten, mit reinem Aceton als Vergleichsflüssigkeit. Man verwendet 10 ml der Trinitrotoluollösungen, denen 0,5 ml Ammoniak (D 0,922) zugesetzt werden, nachdem deren Absorption ermittelt worden ist. Die Normalität der Lösungen soll 0,01—0,001 betragen, wobei die letzte für α-, γ- und η-Trinitrotoluol am geeignetsten ist. Für β-Trinitrotoluol erwies sich eine Normalität von 0,01 als besser. Die Ergebnisse (Kurven und Tabellen im Original) sollen zur Ausarbeitung einer Analysenmethode für die Nitrierprodukte von Toluol und die Mischungen von Tritol und Pikrinsäure dienen, die in der Explosivtechnik verwendet werden. H. Freytag.

Trennung und Nachweis von photographischen Entwicklern führen J. H. Pannell und J. E. Luvalle[2] mit Hilfe der Papierchromatographie durch. 10 1 μg des Gemisches werden auf Whatman-Filterpapier Nr. 2 in der absteigenden Technik behandelt mit einem Gemisch von Butanol, Essigsäure und Wasser (4:1:5), von dem man nur die organische Schicht benutzt. Als Sprühreagens dient eine 2%ige ammoniakalische Silbernitratlösung oder eine 5%ige Phosphormolybdänsäurelösung. Letztere ist zwar weniger empfindlich, aber das Chromatogramm dunkelt nicht nach. In einer Tabelle werden die R_f-Werte für die folgenden Substanzen gegeben: *Hydrochinondisulfonat*, p-*Methylaminophenolmonosulfonat*, *Hydrochinonmonosulfonat*, *Chinonmonosulfonat*, p-*Aminophenolhydrochlorid*, p-*Phenylendiaminhydrochlorid*, p-*Methylaminophenolsulfat* und *Hydrochinon*.

Barbara Grüttner.

Für die Bestimmung von C, H und S in Kohlen und in flüssigen Brennstoffen gibt J. Bertetti[3] einfache Verbrennungsverfahren an. Es wird ein evakuiertes Verbrennungsrohr benutzt. Infolge Destillation und Vercrackung ist die Verbrennung der flüssigen Brennstoffe unvollständig. Man führt deshalb in das Rohr zur Katalyse eine Platinspirale von 5 cm Länge ein, die von durchlöcherten Pt-Scheiben gehalten wird. Der zweite Ofen enthält ein Silbernetz zur Absorption der Schwefel-

[1] Ann. Chimica **44**, 11—19 (1954). Univ. Turin (Italien).
[2] Analyt. Chemistry **25**, 1566 (1953). Techn. Operations, Inc., Arlington, Mass.
[3] Ann. Chimica **41**, 800—806 (1951); **42**, 399—401 (1952). Univ. Genua (Italien).

oxyde. Zur Wasserabsorption dient ein U-Rohr mit auf Bimsstein verteiltem Phosphorpentoxyd, CO_2 wird in Natronkalk absorbiert. Der erste Ofen wird auf 1320° C, der zweite mit dem Silber auf 800° C erhitzt. Der Sauerstoffstrom hat eine Geschwindigkeit von 300 ml/min. Auf eine Einwaage von 0,2 g im Porzellanschiffchen bringt man etwa 1 g Aluminiumoxyd. H. Freytag.

Die Acetylierung als Hilfsmittel zur Untersuchung der Produkte der Kohlehydrierung war Gegenstand einer Arbeit von C. W. de Walt jr. und R. A. Glenn[1]. Das Verfahren kann dazu dienen, um in Phenolen, Thioalkoholen, Thiophenolen, primären und sekundären Aminen (außer sekundären Diacylaminen und Pyrrolen) den durch den Acetylrest vertretbaren Wasserstoff zu bestimmen. Es wurden zwei Ausführungsformen des Acetylierungsverfahrens angegeben. Das erste ist anwendbar auf rasch und leicht binnen 5 min acetylierbare Verbindungen, das zweite betrifft Verbindungen, die wegen Anwesenheit hindernder Gruppen, z. B. bei Phenolen, schwer acetylierbar sind (Dauer 1 Std). — *Ausführung.* Das monatlich frisch herzustellende Acetylierungsreagens besteht aus 5 Volumteilen Essigsäureanhydrid und 12 Volumteilen Pyridin (beide redestilliert). In ein 15 cm-Reagensglas wägt man eine Menge Substanz ein, die 0,1—1,0 Milliäquivalenten acetylierbaren Wasserstoffes entspricht. Beträgt der OH-Gehalt der Substanz weniger als 7%, so berechnet man die Milliäquivalente aus $\frac{1}{3}$ % OH. Man fügt 1,00 ml Reagens zur Einwaage und wägt. Dann erhitzt man sorgsam auf einem Mikrobrenner bis zum Sieden, taucht 2,5 cm tief in ein Wasserbad von konstanter Temperatur und setzt einen 10 cm Kaltfingerkühler auf das Reagensglas. Nach 5 min kühlt man in kaltem Wasser ab und wäscht das Reaktionsgemisch mit 10 ml Wasser, 5 ml Tetrachlorkohlenstoff und 5 ml Wasser in einen mit 25 ml Wasser gefüllten 250 ml Erlenmeyer-Kolben. Nach Zusatz von 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung titriert man mit 0,125 n Natronlauge bis zum Auftreten einer schwachen Rosafärbung. In gleicher Weise wird eine Blindprobe ausgeführt unter Fortlassung des Erhitzens. Die Differenz beider Titrationen ist äquivalent der Menge acetylierten Materials. — Für Phenolfraktionen, welche schwer acetylierbare Bestandteile enthalten, wird die Bestimmung mit einer Erhitzungsdauer von 1 Std wiederholt. Solche schwer acetylierbaren Bestandteile können aus der Erhöhung der Analysenwerte gegenüber der ersten Bestimmung berechnet werden. H. Freytag.

Im Rahmen der funktionellen Gruppenanalysen zur Charakterisierung von Kohle-Hydrierungsprodukten berichten R. A. Glenn und E. D. Olleman[2] über die *Bestimmung von O- und N-haltigen Bestandteilen* in dem öligen Hydrierungsprodukt[3] von Pittsburgh Flözkohle (12 Std; 375 C; Adkins Katalysator). Das destillierte Öl wurde mit Säure und wäßrigem und alkoholischem Alkali extrahiert und sodann nach Elementaranalyse und Bestimmung des Molekulargewichts 5 verschiedenen Verfahren unterworfen, um die vorhandenen Verbindungsklassen festzustellen. Diese Verfahren sind Anwendungen bereits bekannter Methoden, die für den vorliegenden Zweck verfeinert wurden. 1. *Die Natriumaminoäthylattitration*[4] in wasserfreiem Äthylendiamin erfaßt Carbonsäuren und einwertige Phenole (flüchtige und nichtflüchtige). Im vorliegenden Fall stellt der gefundene Wert die nichtflüchtigen Phenole dar, da die anderen durch die Extraktion entfernt wurden

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1789–1795 (1952). Carnegie Inst. Technology, Pittsburgh, Pa. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **26**, 350–352 (1954). Carnegie Inst. Technol., Pittsburgh, Pa.

[3] Glenn, R. A., A. N. Basu, J. S. Wolfarth and M. Katz: Fuel **29**, 149 (1950).

[4] Katz, M., and R. A. Glenn: Analyt. Chemistry **24**, 1157 (1952); vgl. diese Z. **143**, 199 (1954).

und Säuren in Kohlehydrierungsölen nicht gefunden werden. 2. *Die Perchlorsäuretitration*[1] in Eisessig erfaßt alle basischen N-Verbindungen außer den cyclischen sek. Aminen des Pyrroltyps. Einige hochsubstituierte Pyrrole, die auch erfaßt werden, können ihrer Menge nach vernachlässigt werden. 3. *Die analytische Acetylierung*[2] mit Essigsäureanhydrid-Pyridin erstreckt sich auf prim. und sek. Alkohole und Amine, außerdem auch auf flüchtige Phenole, die jedoch hier durch die Extraktion entfernt wurden. 4. *Die analytische Acetylierung mit nachfolgender selektiver Hydrolyse*[3] gibt die Werte für prim. und sek. Amine und 5. *die Reaktion mit* GRIGNARD-*Reagens* erfaßt zusätzlich zu allen durch die anderen Verfahren bestimmten Verbindungen (außer tert. Aminen) noch die nichtsubstituierten Pyrrole. Durch Anwendung dieser Reaktion sowohl bei 90° C als auch bei Zimmertemperatur können die prim. Amine bestimmt werden, da unter diesen Bedingungen aus ihnen 2 bzw. 1 Mol Methan in Freiheit gesetzt wird. – Das Analysenschema mit der Berechnung der einzelnen Bestandteile aus den durch obige Verfahren erhaltenen Werten möge man dem Original entnehmen. Th. BREYHAN.

Aliphatische Sulfide in Benzin bestimmt S. H. HASTINGS[4] spektrophotometrisch, indem er die starke Absorption von Komplexen jener Schwefelverbindungen mit elementarem Jod bei 308 mμ mißt. Die Komplexe von Jod mit schwefelfreien aromatischen Kohlenwasserstoffen besitzen zwar ebenfalls bei 308 mμ ein Absorptionsmaximum; seine Höhe beträgt aber nur etwa 1/1000 von dem der aliphatischen Sulfide. Aromatische Sulfide sind bisher in Benzin nicht nachgewiesen worden. Die Absorption der Jodkomplexe mit aliphatischen Sulfiden wird im Dunkeln allmählich kleiner, weshalb man sie stets nach gleichen Wartezeiten (z. B. 10 min) messen muß. Zur Eichung stellt man sich am besten eine Mischung verschiedener Sulfide her, z. B. von 3-Thiapentan, 4-Thiaheptan, 5-Thianonan, den 2,6- und 2,8-Dimethylderivaten der letzten beiden, von 2- und 3-Methylthiacyclopentan, cis- und trans-2,5-Dimethylthiacyclopentan, verdünnt das Gemisch mit spektroskopisch reinem Isooctan soweit, bis 9 ml davon mit 1 ml einer Lösung von 1 g Jod in 1000 ml Isooctan eine Absorption zwischen 0,4 und 1,0 ergeben (gemessen gegen 9 ml derselben Sulfidlösung mit 1 ml reinem Isooctan), subtrahiert davon die Absorption einer Mischung von 1 ml der 0,1%igen Jodlösung in Isooctan mit 9 ml reinem Isooctan und dividiert durch den Schwefelgehalt (g/l) der gemessenen Sulfidlösung. Man erhält auf diese Weise die „Absorptivität" der Sulfid-Jodlösung (9:1), die z. B. beim Beckman-Spektrophotometer (Modell DU) im Mittel 44 l/gcm beträgt. Von den zu untersuchenden Benzinen verwendet man bei einem Gehalt von maximal 0,005% Sulfidschwefel 9 ml unverdünnt + 1 ml 0,1%iger Jodlösung in Isooctan; starker schwefelhaltige verdünnt man vorher mit Isooctan, damit die Absorption in den Bereich von 0,4 und 1,0 fällt. Vor der Messung läßt man in der Zelle im Photometer 10 min im Dunkeln stehen. Man mißt wieder wie bei der Eichlösung die Absorption gegen eine Benzin-Isooctanmischung ohne Jod und subtrahiert davon die Absorption einer Jodlösung-Isooctanmischung (1:9) ohne Benzin (Ergebnis = A^c). Die Absorptivität (a) errechnet sich nach der Formel $a = A_c/0{,}9\,c$, wobei c die Konzentration des Benzins in g/l in der Benzin-Iso-

[1] MOORE, R. T., P. MCCUTCHAN and D. A. YOUNG: Analyt. Chemistry **23**, 1639 (1951); vgl. diese Z. **139**, 123 (1953).

[2] DE WALT, C. W. jr., and R. A. GLENN: Analyt. Chemistry **24**, 1789 (1952); vgl. das vorstehende Referat.

[3] WOLFROM, M. L., M. KONIGSBERG and S. SOLTZBERG: J. Amer. chem. Soc. **58**, 490 (1936).

[4] Analyt. Chemistry **25**, 420–422 (1953). Humble Oil and Refining Co., Baytown, Tex. (USA).

octanverdünnung ist. Der Sulfidschwefelgehalt ergibt sich aus der Beziehung $\%S = 100a/44$. Die Genauigkeit der Methode beträgt etwa $\pm 5\%$. F. Neumann.

Zur Bestimmung der basischen Stickstoffverbindungen in Erdölprodukten verwenden V. Z. Deal, F. T. Weiss und Th. T. White[1] die *potentiometrische Titration in organischen Lösungsmitteln*. Dabei kann man sämtliche basischen Stickstoffverbindungen durch Titration mit Perchlorsäure nach R. T. Moore, P. McCutchan und D. A. Young[2] erfassen, wenn man die Probemenge in 50 ml Chlorbenzol auflöst und mit 50 ml Essigsäure verdünnt (auf diese Weise kann man u. a. auch Asphalt in Lösung bringen). Die etwas stärkeren Basen, die dem Piperidin und den aliphatischen Aminen in der Basizität nahekommen, bestimmt man in Chlorbenzollösung durch Titration mit 0,1 n alkoholischer Salzsäure mit der von L. Lykken, P. Porter, H. D. Ruliffson und F. D. Tuemmler[3] beschriebenen Versuchsanordnung. Nicht erfaßt werden bei diesen beiden Titrationen die fast neutralen Stickstoffverbindungen, die etwa dem Diphenylamin oder dem Pyrrol entsprechen. Ihre Menge stellt die Differenz zwischen dem Gesamtstickstoff (bestimmt nach Dumas) und den Gesamtbasen dar. Die praktische Anwendung der Verfahren ergab bei Schieferölen 50—70%, bei Erdöldestillaten und -rückständen und Asphalten 20—50% basischen Stickstoff am Gesamtstickstoff. F. Neumann.

Den Gehalt von 4-Methyl-2,6-di-tert.-butylphenol in Schmierölen bestimmen E. Poti, L. L. Gent, R. C. Pomatti und H. Levin[4] mit einem Perkin-Elmer-Ultrarotspektrometer, Modell 12 C. Infolge sterischer Behinderung durch 2 o-ständige, tertiäre Butylgruppen zeigt die Verbindung nicht die normalen Phenolreaktionen und ist deshalb mit den üblichen Methoden nicht nachweisbar. Es wird gefunden, daß das Phenol durch $1\frac{1}{2}$stündiges Erhitzen der Ölproben auf 138 C vollständig aus der Probe vertrieben werden kann. Nach Zusatz gemessener Mengen des Phenols wird eine Eichkurve aufgestellt und die Bestimmung nach bekannten spektrometrischen Verfahren durchgeführt. Von den verschiedenen Extinktionsmaxima im Absorptionsspektrum des Phenols ist das bei 11,63 μ liegende für die Messungen am besten geeignet. Bei der Untersuchung von 200 verschiedenen Ölproben erwiesen sich Lage und Verlauf der Eichkurven als praktisch konstant. Die Verff. empfehlen deshalb ein einfacheres, etwas weniger genaues *Verfahren*. Von 2 Proben desselben Öls wird eine zur Entfernung des Phenols erhitzt. Die an dieser Probe gemessene Extinktion dient als Bezugswert für die an der unvorbehandelten Probe gemessene Extinktion. Aus dem Verhältnis der beiden Extinktionswerte wird der Gehalt des Öles an 4-Methyl-2,6-di-tert.-butylphenol errechnet. Bei Gehalten von etwa 0,10—0,30% beträgt die Genauigkeit der Bestimmung etwa $\pm 10\%$ des Phenolgehaltes. Ein Störungseinfluß auf die Bestimmungen wird nur von den flüchtigen Substanzen in Schmierölen ausgeübt, die bei 11,63 μ Extinktionsmaxima aufweisen. Die in gebrauchten Ölen vorkommenden Oxydationsprodukte stören die Bestimmung nicht. H. Zettler.

Mit der spektrophotometrischen Identifizierung von mehrkernigen aromatischen Verbindungen in hochsiedenden Erdölfraktionen befassen sich R. Schnurmann, W. F. Maddams und M. C. Barlow[5]. Sie gehen dabei von der Beobachtung von G. G. Wanless, L. T. Eby und J. Rehner jr[6]. aus, daß in den UV-Spektren von hochsiedenden Fraktionen aus Crackungsprodukten sich aus der starken Unter-

[1] Analyt. Chemistry **25**, 426—432 (1953). Shell Development Co., Emeryville, Calif.
[2] Analyt. Chemistry **23**, 1639 (1951); vgl. diese Z. **139**, 123 (1953).
[3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 219 (1944).
[4] Analyt. Chemistry **25**, 1461—1463 (1953). Texas Co., Beacon, N.Y. (USA).
[5] Analyt. Chemistry **25**, 1010—1013 (1953). Manchester Oil Refinery, Manchester.
[6] Analyt. Chemistry **23**, 563 (1951).

grundabsorption einzelne Spitzen herausheben, die von mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen herrühren müssen. Um ihre Identifizierung zu ermöglichen, muß allerdings eine Anreicherung und Reinigung vorausgehen. Als Ausgangsmaterialien dienten EDELEANU-Extrakte aus Schmieröl und etwas tiefer siedendem Erdöl. Sie wurden destilliert und beispielsweise die zwischen 404 und 493° C übergehende Fraktion des Schmierölextraktes in Petroläther gelöst und in einer Silicagelsäule chromatographisch getrennt. Zur Entwicklung diente Petroläther mit einem Zusatz von 10% Benzol. Es wurden 3 im UV-Licht verschieden aufleuchtende Fraktionen erhalten, die nacheinander mit Petroläther mit steigendem Benzolzusatz (10–50%) eluiert wurden. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieben Öle; aus dem der 3. Fraktion kristallisierte *Perylen* aus. Die ganze Fraktion wurde in Isooctan gelöst und das Ultraviolettabsorptionsspektrum gemessen. Die Absorptionskurve wies über einer immer noch vorhandenen Untergrundabsorption ein deutliches und charakteristisches Maximum bei etwa 440 mμ auf. Durch Vergleich mit dem Spektrum von chemisch reinem, synthetischem Perylen wurde die Anwesenheit dieses Aromaten bewiesen. (Bei Verwendung anderer Lösungsmittel, z. B. Benzol statt Isooctan, verschieben sich die Absorptionsmaxima um etwa 5 mμ.) Die Anwesenheit von Anthanthren wurde ausgeschlossen. — In niedriger siedenden Fraktionen (316–335° C) eines EDELEANU-Extraktes aus einem zwischen 307 und 415° C siedenden Erdöldestillat wurde auch ohne Chromatographie *Anthracen* gefunden (360 und 380 mμ). Höhersiedende Fraktionen (367–393° C) desselben Extraktes zeigten Absorptionsmaxima bei etwa 335 mμ, womit die Anwesenheit von *Pyren* wahrscheinlich gemacht war. F. NEUMANN.

Über Anwendungen der Ultrarotspektroskopie auf dem Fettgebiet berichtet J. LECOMTE[1] in einer Übersicht (37 Literaturzitate). Die Ultrarotspektroskopie hat die Analyse von Fettsäuren und Fetten wesentlich verbessert und erweitert. Speziell am Beispiel der gesättigten Fettsäuren wird die Abhängigkeit der Bandenlage von der Kettenlänge und von Verzweigungen der Kette diskutiert. Hieraus ist in zahlreichen Fällen eine eindeutige Identifizierung einzelner Individuen möglich. Der Einfluß des Aggregatzustandes sowie die Aufhebung der Assoziation in verdünnten Lösungen läßt sich an den Ultrarotspektren einzelner Säuren einwandfrei nachweisen. So liegt z. B. die Bande der C=O-Gruppe in der assoziierten Form bei 5,82 μ (1718 cm^{-1}), in der monomeren dagegen bei 5,65 μ (1770 cm^{-1}). Einleitend wird eine allgemeine Übersicht über die apparative Entwicklung der Ultrarotspektroskopie, über die Vorbereitung der Proben und über die Aufnahme- und Auswertetechnik gegeben. H. SPECKER.

Zur Bestimmung des Phosphorgehaltes von Lipoiden verfahren W. D. HARRIS und P. POPAT[2] wie folgt. In rohem und halbgereinigtem *Baumwollsamenöl* wurde, wie auch in hieraus isolierten Phosphorlipoidfraktionen, der Phosphorgehalt nach einer etwas modifizierten Molybdänblaumethode mit einem Fehler von 1% bei Verwendung von 0,1 g Öl mit einem P-Gehalt von 0,025–0,125 mg ermittelt. Zur P-Bestimmung wird 0,07–0,1 g des Untersuchungsmaterials mit 1 ml 70–72%iger Perchlorsäure unter Zusatz einiger Tropfen konz. Salpetersäure abgeraucht, etwas verdünnt und nach Zugabe von 1 ml 5%iger Ammoniummolybdatlösung und 2 ml p-Methylaminophenolsulfat-(Elon)-lösung (0,5 g p-Methylaminophenolsulfat, 12,5 g $NaHSO_3$ und 2,4 g · Na_2SO_3 in 100 ml Wasser gelöst) die Molybdänblaufärbung erzeugt, die quantitativ bei der Wellenlänge von 820 mμ gegen einen Blindansatz ausgewertet wird. GUDE. DREPPER.

[1] Fette u. Seifen **56**, 23—28 (1954). Lab. Rech. Phys., Sorbonne, Paris.

[2] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **31**, 124—127 (1953). Texas A. & M. Coll. System, College Station, Tex. (USA).

Über die Isolierung und die spektrophotometrische Bestimmung der orange Farbbestandteile von Sudan III berichten J. F. Christman und G. L. Cunningham[1]. Zunächst werden chromatographische Verfahren angewandt, durch die der Farbstoff abgetrennt wird. Das Handelsprodukt besteht nach den Untersuchungen aus nur einer Komponente. Nach Extraktion mit 50 ml heißem 95%igem Äthylalkohol wird in einem Beckman DU-Spektrometer das Absorptionsspektrum gemessen. Dabei ergeben sich starke Absorptionsmaxima bei 481 mμ und 425 mμ und ein schwaches Absorptionsmaximum bei 315 mμ. J. van Calker.

Zur qualitativen Analyse der Gemische von Alkoxysilanen mit Alkoholen und Siliciumtetrachlorid haben A. P. Krešков, V. A. Bork und V. T. Šemjatenkova[2] das folgende Verfahren ausgearbeitet: *Nachweis von $SiCl_4$ in Tetramethoxy-* und *Tetraäthoxysilanen:* 1. 1–2 ml der zu untersuchenden Lösung werden im Reagensgläschen mit 2—3 Tropfen konz. Jodwasserstoffsäure auf dem Glycerinbad erwärmt, nachdem das Reagensglas mit einem in $Hg(NO_3)_2$-Lösung getränkten, aschefreien Filtrierpapier bedeckt worden ist. Bei Gegenwart von $SiCl_4$ zeigt das Filtrierpapier eine dunkelbraune Färbung. Dagegen zeigt eine rote Färbung die Gegenwart des reinen Methyl- oder Äthyläthers der Orthokieselsäure an. — 2. 1–2 Tropfen Anilin- oder Tetramethyldiaminobenzophenonlösung in Anilin ergeben mit 5—6 Tropfen der zu untersuchenden Substanz bei Anwesenheit von $SiCl_4$ mit Anilin einen weißen, mit Tetramethyldiaminobenzophenonlösung einen gelben Niederschlag, der bei Überschuß des Reagenses wieder in Lösung geht. — 3. Die bei der Hydrolyse von $SiCl_4$ entstehende Salzsäure läßt sich mit Lackmus nachweisen. — 4. Kaliumdichromat und verdünnte Salpetersäure zeigen mit $(CH_3O)_4Si$ und $(C_2H_5O)_4Si$ eine blauviolette Färbung, die bei Gegenwart von $SiCl_4$ nur zögernd eintritt. — 5. Die rotfarbige, alkoholische $Fe[Fe(SCN)_6]$-Lösung wird durch $SiCl_4$ entfärbt. — *Die Anwesenheit von Methylalkohol und Äthylalkohol* in $(CH_3O)_4Si$ und $(C_2H_5O)_4Si$ wird nachgewiesen: 1. Gut gereinigtes, metallisches Natrium gibt bei Anwesenheit von Alkohol eine intensive Wasserstoffentwicklung. Die Reaktion ist sehr empfindlich — weniger als 1% vorhandener Alkohole lassen sich so nachweisen. — 2. $(CH_3O)_4Si$ und $(C_2H_5O)_4Si$ lösen kein $Fe[Fe(SCN)_6]$ im Gegensatz zu Alkoholen. — 3. Anwesenheit von Methylalkoholzusatz in $(CH_3O)_4Si$ läßt sich feststellen durch eine Rotfärbung von Lackmuspapier nach Zugabe von $SiCl_4$. Äthylalkohol gibt dieselbe Reaktion nur beim Erwärmen. *Der Nachweis von Methyl- und Äthyläther* der Orthokieselsäure bei Gegenwart von $SiCl_4$ erfolgt mit Borax — (nach Ansäuern mit Salz- oder Schwefelsäure färbt sich die Bunsenbrennerflamme grün). Martha Wildau.

Zur photometrischen Bestimmung von nicht-ionisierbaren Waschmitteln hat D. G. Stevenson[3] das von J. Oliver und C. Preston[4] angegebene gravimetrische Verfahren, nach welchem das Waschmittel mit Bariumchlorid und Phosphormolybdänsäure aus salzsaurer Lösung gefällt werden kann, in zweifacher Weise modifiziert. Das nicht-ionisierbare Waschmittel Lissapol NXA (I.C.I.) ergibt mit wenig konz. Schwefelsäure eine klare rote Lösung, die bei 4–5facher Verdünnung mit Wasser beständig ist. Noch empfindlicher ist die Reaktion nach Zusatz von etwas Phosphormolybdänsäure zur schwefelsauren Lösung; die resultierende Farbe der Lösung ist violett bis blaßrot. Sie scheint spezifisch für nichtionisierbare

[1] Stain Technol. **28**, 275–277 (1953). Southw. State Coll., Weatherford, Okla.

[2] Ž. anal. Chim. **9**, 166—169 (1954) [Russisch]. Mendelejev-Inst., Moskau.

[3] Analyst (London) **79**, 504—507 (1954). Atomic Weapons Res. Establishment, Aldermaston, Berks. (England.)

[4] Nature (London) **164**, 242 (1949); vgl. diese Z. **136**, 389 (1952).

Waschmittel zu sein, da Alkylsulfat- oder Alkylarylsulfonat-Anionen keinen solchen Effekt bewirken. Die photometrische Bestimmung der violett-blaßroten Lösung stellt die Methode I dar. Die indirekte Methode II basiert auf der Bestimmung des Molybdäns im Niederschlag als Rhodanid. Das bernsteinfarbene Molybdänrhodanid kann in der wäßrigen Phase photometriert werden, oder daraus mit Butylacetat extrahiert und bestimmt werden. Die Extinktionen der violett-blaßroten, wie auch der bernsteinfarbenen Lösungen durchlaufen zunächst ein Maximum, erreichen aber nach 40 min (Meth. I) bzw. nach 20 min (Meth. II) stabile Endwerte. Man erzielt übereinstimmende Ergebnisse, wenn man nach 40 min im Absorptionsmaximum bei 520 mμ (Meth. I) bzw. nach 20 min bei 470 mμ (Meth. II) mißt. Die Empfindlichkeit der zweiten Methode übertrifft die der ersten etwa um das 5fache. Die Nachweisgrenze liegt in beiden Fällen bei etwa 10 μg oder 1 ppm. (Teil je Million) nicht-ionisierbaren Waschmittels. Das LAMBERT-BEERsche Gesetz ist bis zu Konzentrationen von 200 μg in 4 ml (I) bzw. in 10 ml (II) erfüllt. Im Gegensatz zum gravimetrischen Verfahren werden die photometrischen Bestimmungen durch überschüssiges Alkylarylsulfonat nicht gestört, auch nicht durch Salze der Äthylendiamintetraessigsäure. Alkylsulfate und Carboxymethylcellulose bewirken Fehler von mehr als 25%. In Gegenwart von Alkylsulfat oder Carboxymethylcellulose läßt sich der Niederschlag durch Zentrifugieren nicht vollständig abtrennen. *Arbeitsweise. Methode I.* Ein aliquoter Anteil der Analysenlösung, der zwischen 10 und 500 μg nicht-ionisierbares Waschmittel enthalten soll, wird im Zentrifugenglas auf 5—10 ml verdünnt und mit 3 Tropfen Salzsäure (1:4), 2 Tropfen 10%iger Bariumchloridlösung und 2 Tropfen 10%iger Phosphormolybdänsäurelösung versetzt. Mit einer Platinöse wird umgerührt und der ausfallende Niederschlag zentrifugiert. Man dekantiert die überstehende Flüssigkeit, löst den Niederschlag ohne ihn zu waschen in wenig konz. Schwefelsäure und füllt mit Schwefelsäure auf 4 ml auf. Nach 40 min wird die Extinktion bei 520 mμ in einer 1 cm-Küvette gemessen. Aus einer zuvor aufgestellten Eichkurve entnimmt man den Waschmittelgehalt. — *Methode II.* Zunächst arbeitet man nach Methode I. Der Niederschlag muß aber mit 5 ml Wasser gut gewaschen werden. Anschließend wird zentrifugiert, die Waschflüssigkeit dekantiert und gut ablaufen lassen. Der Niederschlag wird mit 1,2 ml konz. Schwefelsäure völlig gelöst, die Lösung mit Wasser auf etwa 6 ml verdünnt, mit 1 ml 5%iger Ammoniumrhodanidlösung und 0,5 ml Zinn(II)-chloridlösung (35 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ + 10 ml konz. Salzsäure in 100 ml) versetzt, auf 10 ml verdünnt, gut gerührt und gegebenenfalls zentrifugiert. Die Extinktion wird nach 20 min bei 470 mμ gemessen. Der Molybdänextrakt mit an Ammoniumrhodanid und Zinn(II)-chlorid gesättigtem Butylacetat wird ebenfalls bei 470 mμ photometriert. H. SPECKER.

Eine colorimetrische Bestimmung anionischer Netzmittel ist nach F. J. LOOMEIJER[1] im Gegensatz zu den bisher bekannten Methoden[2] ohne Extraktion möglich. Man läßt die Netzmittel auf einen Albumin-Bromkresolpurpurkomplex einwirken, wobei eine dem Netzmittel proportionale Farbstoffmenge gebildet wird, deren Lichtabsorption bei 600 mμ gemessen wird. Die Genauigkeit beträgt etwa 4%. — *Ausführung.* Die Untersuchungslösung, welche 10—50 mg-% enthalten soll, bringt man mit Acetatpufferlösung (μ = 0,20) auf p_H 5,1. Verdünnte Lösungen dampft man vor der Pufferzugabe ein, feste Substanzen extrahiert man bei

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 147—150 (1954). Univ. Groningen (Holland).

[2] WALLIN, G. R.: Analyt. Chemistry **22**, 616 (1950); vgl. diese Z. **133**, 313 (1951), sowie F. KARUSH and M. SONENBERG, Analyt. Chemistry **22**, 175 (1950); vgl. diese Z. **132**, 195 (1951).

Zimmertemperatur mit Pufferlösung. Die Bestimmung nimmt man mit 2 verschiedenen Verdünnungen der Untersuchungslösung vor. Man gibt zu 4 ml 0,40%iger Albuminlösung (in Puffer) 2 ml 0,020%iger Bromkresolpurpurlösung (in Puffer) und fügt nun die Untersuchungslösung und deren 9faches Volumen an Pufferlösung zu. Nach dem Mischen läßt man 1 Std stehen und bestimmt die Absorption bei 600 mμ. Die Eichkurve erhält man mit Natriumdodecylsulfat. Kationen, auch Erdalkalien, müssen abgetrennt werden. Neutralsalze wie NaCl stören nicht. K. Brodersen.

Zur Bestimmung des Reinheitsgrades und des Substitutionsgrades von Natriumcarboxymethylcellulose (NaCMC) schlägt C. V. Francis[1] ihre Fällung aus stark verdünnter Lösung mit Uranylnitrat und Bestimmung des Uranylgehaltes im Niederschlag vor. Im Gegensatz zu J. D. Reid und G. C. Daul[2], die eine 2%ige NaCMC-Lösung benutzten, verwendet Verf. eine 0,1%ige und erhält dadurch genau stöchiometrisch zusammengesetzte Niederschläge. Die Uranylfällung besitzt vor anderen Methoden den Vorteil, daß sie auf alle Arten von NaCMC anwendbar ist. — *Ausführung.* 0,25—0,5 g von dem zu untersuchenden Präparat befeuchtet man mit 95%igem Alkohol, fügt 100 ml Wasser hinzu und rührt unter Erwärmen auf 50—70° C bis zur vollständigen Auflösung, verdünnt mit weiteren 300 ml Wasser (hochviscose Präparate erfordern noch stärkere, niedrigviscose geringere Verdünnung) und fällt bei 50—70° C mit 25 ml einer 4%igen Lösung von Uranylnitrathexahydrat. Man rührt noch 5—10 min und läßt dann den Niederschlag absetzen. Unter Dekantieren wäscht man ihn dreimal mit je 200 ml Wasser und zweimal mit je 100 ml 95%igem Äthanol oder absolutem Methanol. Zuletzt saugt man die Fällung auf einem Glassintertiegel ab und trocknet sie bei 130° C zu konstantem Gewicht ($UCMC_1$). Einen möglichst großen Teil davon wägt man ab ($UCMC_2$), verbrennt bei 750—800° C zu dem grünen Uranoxyd U_3O_8 und wägt wieder. Zur Berechnung dienen die folgenden Formeln. Uranylgehalt (UF) der Uranylcarboxymethylcellulose = mg $U_3O_8 \cdot 0{,}961$ / mg $UCMC_2$; Substitutionsgrad (SG) = $162 \cdot UF / [135 - 192\,(UF)]$; Reinheitsgrad (% NaCMC) = mg $UCMC_1 \cdot$ NaCMC $\cdot 100 / UO_2(CMC)_2 \cdot$ mg Substanzeinwaage, wobei $NaCMC/UO_2(CMC)_2 = 162 + 80\,(SG) / 162 - 192\,(SG)$ ist. — Der zur Fällung günstigste p_H-Wert von 3,5—4,0 stellt sich mit dem Uranylnitratreagens von selbst ein, sofern die NaCMC neutral reagiert. Alkalische Präparate neutralisiert man vor der Reagenszugabe. Phosphate stören. Von der tatsächlich vorhandenen reinen NaCMC findet man mindestens 98% wieder. Die Bestimmung des Substitutionsgrades ist auf ± 0,01 genau. Die Uranylmethode stimmt mit anderen gut überein (Abweichung im Substitutionsgrad maximal 0,04), läßt sich aber mit einem Gesamtzeitaufwand von nur 2—4 Std durchführen. F. Neumann.

Bestimmungsmethoden für geringe Pentosanmengen in cellulosehaltigen Materialien wurden von T. Abe, K. Matsuzaki, A. Hatano und H. Sobue[3] untersucht. Verff. haben 1. die Methode der Behandlung der Phlorogluride mit Äthanol erprobt und 2. die colorimetrische Methode (mit Anilin) mit der Barbitursäure-, Bromat- und der gebräuchlichen Phloroglucinmethode verglichen. — 1. *Phloroglucinmethode.* Folgende *Arbeitsvorschrift* wurde festgelegt: Man versetzt die Einwaage mit 100 ml 12%iger Salzsäure und erhitzt zur Destillation (Ölbad, 170° C), so daß man in 10 min je 30 ml Destillat erhält, wofür man jeweils 30 ml 12%ige Salzsäure in den Destillationskolben tropfen läßt. Das Gesamtdestillat (360 ml)

[1] Analyt.Chemistry **25**, 941—943(1953).Chemicals Corp.,Wyandotte, Mich.(USA).
[2] Textile Res. J. **17**, 554 (1947).
[3] Bull. chem. Soc. Japan **26**, 255—259 (1953). Univ. Tokyo.

versetzt man mit 40 ml Phloroglucinlösung (7,33 g in 1 Liter 12%iger Salzsäure), hält 16 Std bei 20° C, filtriert durch einen Glasfiltertiegel 1 G 4, versetzt den Rückstand mit 60 ml 95%igem Äthanol, hält 10 min bei 60° C, saugt ab und behandelt noch 3mal in gleicher Weise. Es sind dann alle löslichen Phloroglucidanteile entfernt. – Zum *scheinbaren Pentosangehalt aus Glucose, Xylose und Arabinose* teilen Verff. die Umwandlungszahlen für Xylose (86%) und Arabinose (72%) in Furfurol mit. Durch Trocknen kann die Alkohollöslichkeit der Phloroglucide herabgesetzt werden, die im feuchten Zustand 82% (Glucose) bzw. 10—11% (Xylose und Arabinose) beträgt. — Zum *Einfluß der Phloroglucinmenge auf die Alkohollöslichkeit* der Phloroglucide wird mitgeteilt, daß diese bei Furfurol mit der Menge des Phloroglucins ansteigt, beim Oxymethylfurfurol jedoch unabhängig davon ist. — 2. *Colorimetrierung mit Anilin und Vergleich mit anderen Methoden.* Für die Bestimmung wird in Abänderung der Angaben von R. A. Stillings und B. L. Browning[1] folgende Vorschrift gegeben: 10 ml des neutralisierten Destillates versetzt man mit 50 ml Anilinlösung (50 ml in 500 ml Eisessig), hält 30 min bei 25° C und colorimetriert bei 520 mμ. Als Standard dienen Furfurollösungen. Die Destillation bricht man jeweils bei 270 ml Destillat ab, um nicht zu große Mengen Oxymethylfurfurol entstehen zu lassen. — Die colorimetrische Methode erweist sich bei den Vergleichsversuchen als den anderen Verfahren überlegen. Die Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden werden diskutiert. Th. Breyhan.

Die Bestimmung des Gesamtzuckergehaltes in Vorhydrolysaten aus Stroh (die zur Züchtung von Mikroorganismen dienen) macht wegen der anwesenden reduzierenden Nichtzuckerstoffe Schwierigkeiten. Nach H. Leopold[2] lassen sich die Schwierigkeiten beheben, indem man die störenden Stoffe bei p_H 2,0—6,0 an Aktivkohle adsorbiert. Man bringt in ein Adsorptionsrohr (160 × 10 mm) eine Suspension von 5 g Carbo animalis pulv. (Merck) in 10 ml Wasser, spült mit Wasser nach und gibt noch 5 ml Wasser auf, die in 15 min abgesaugt sein sollen. Unter Beibehaltung dieser Sauggeschwindigkeit bringt man 5 ml der zu untersuchenden Lösung auf die Säule und gießt 3mal mit je 5 ml Wasser nach. Das Eluat wird im Meßkolben auf 110 ml aufgefüllt; in Anteilen von 50 ml kann dann die Zuckerbestimmung nach Kjeldahl-Bertrand oder Willstätter-Schudel durchgeführt werden. Zwecks Entfernung von Furfurol werden die Vorhydrolysate vor der Adsorption unter Luftdurchleiten gekocht. Im Vorhydrolysat liegen neben den monomeren Kohlenhydraten Pektine, wahrscheinlich auch Pentosane und Hexosane oder ihre höhermolekularen Spaltprodukte vor. Th. Breyhan.

Die Bestimmung der natürlichen Gelbfärbung in Filmen aus rohem Kautschuk-Latex gründet G. A. Kidder[3] auf die spektrophotometrische Messung des Acetonextraktes bei 3 verschiedenen Wellenlängen, woraus er mit Hilfe einer empirischen Gleichung den „Färbungsindex" berechnet. — *Arbeitsweise.* Aus Kautschuk-Crepes schneidet man eine Probe von 2 ± 0,5 g heraus, aus Latex stellt man sich zu diesem Zweck erst durch Aufstreichen auf eine Glasplatte und Trocknen bei 50° C einen Film her, walzt die Probe sehr dünn aus, trocknet über Nacht im Exsiccator, wägt genau, rollt in Filterpapier ein und extrahiert 22 Std mit reinem Aceton. Den Extrakt engt man auf weniger als 50 ml ein, kühlt ab, filtriert in einen 50 ml-Meßkolben, füllt mit Aceton zur Marke auf und mißt innerhalb weniger Stunden in einer 50 mm-Zelle die Absorption bei 360, 440 und 550 mμ

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 499 (1940); vgl. diese Z. **128**, 91 (1948).

[2] Chem. Techn. **6**, 446—449 (1954). Kaznějov.

[3] Analyt. Chemistry **26**, 311–315 (1954). Firestone Plantations Co., Harbel, Liberia (West-Afrika).

gegen Aceton. Aus den gemessenen Werten berechnet man nach folgender Gleichung den Gelbfärbungsindex als Maß für die vorhandene natürliche Gelbfärbung: $J = 10 \cdot V \cdot (A_{440} - 0{,}2 \cdot A_{360} - 0{,}8\, A_{550})/W$. Hierbei bedeutet J den Gelbfärbungsindex, V das Endvolumen des Acetons in Milliliter, A die gemessene Absorption (Extinktion) bei den betreffenden Wellenlängen und W die Einwaage in Gramm. — Das Verfahren kann auch dann verwendet werden, wenn die Probe infolge von Oxydationsprozessen beträchtlich gedunkelt ist. H. E. Frey.

Zur Charakterisierung von Leimharzen werden von D. E. Davis und K. Linke[1] aus 25 ml Leimflüssigkeit (etwa 1 g Trockensubstanz) folgende Daten bestimmt: 1. *Unverseifbares (einschließlich Wachs)*, 2. *Gesamtharz und andere ätherlösliche Substanzen*, 3. *Gesamtharzsäuren (Subtraktion 1 von 2)*, 4. *Äquivalentgewicht der Harzsäuren (Titration von 2)*, 5. *Alkaligehalt*, 6. *freies Natriumhydroxyd*, 7. *Alkalicarbonatgehalt*, 8. *scheinbare freie Harzsäuren*, 9. *reine freie Harzsäuren*, 10. *aktuelle freie Harzsäuren* (werden berechnet), 11. *Wasser*. Die Analysen zeigen sehr unterschiedliche Resultate für die einzelnen Leimproben. W. Grütz.

Die Ultrarotspektra der Pyrolyseprodukte von plastischen Massen (Polymerisaten und Kondensaten aller Art) dienen D. L. Harms[2] zur Identifizierung dieser Produkte. Man verwendet je nach dem zu untersuchenden Material wenige hundert Milligramm bis zu 2 g Einwaage. Diese erhitzt man in einem einseitig geschlossenen Borosilicatglasrohr, das man fast horizonzal hält, auf 375–750° C. Die gasförmigen an den kälteren Wänden kondensierten Produkte der Pyrolyse untersucht man dann im Ultrarotspektrophotometer im Wellenbereich von 2—16 μ am Natriumchloridfenster. — *Polyamide (Nylon)*, *Terephthalsäure-Glykolkondensate Cellulosederivate (Cellophan)* bis auf Nitrate geben charakteristische Pyrolysatspektra. Die Unterschiede der Spektra der Cellulosederivate sind gering. — *Phenol-Aldehyd-* und *Harnstoff-Aldehydpolykondensate* sowie *Silicone* kann man in ihren Spektra unterscheiden. — Gut identifizieren lassen sich *Alkyd- und Epoxydharze*. — Da Fasern aus Polyacrylnitrit, Vinylchlorid u. a. *(Orlon, Vinyon N)* gut erkennbar sind, kann die Methode zur Untersuchung von Textilien dienen. — Natürlicher und künstlicher Kautschuk *(Buna N, Isopren-Isobutylencopolymerisate)* und viele andere Stoffe sind identifizierbar. — Melaminharze neigen zum Verkohlen und geben unbefriedigende Resultate. — P. F. Kruse jr. und W. B. Wallace[3] kommen bei der *Ultrarotspektralanalyse von Polymeren* zu ähnlichen Ergebnissen wie D. L. Harms. Sie führen die Pyrolyse der Produkte in einem Aluminiumzylinder von 15 × 100 mm innerer Weite durch, arbeiten bei 830—870° F (etwa 445—465° C) und fangen die Pyrolyseprodukte in Tetrachlorkohlenstoff auf. H. Kurtenacker.

Die Bestimmung des molaren Verhältnisses von Harnstoff zu Formaldehyd in den Harnstoff-Formaldehydharzen beschreiben P. P. Grad und R. J. Dunn[4]. Zur *Formaldehydbestimmung* versetzt man 0,5 g Harz mit 50 ml mit Wasser im Verhältnis 1 : 1 verdünnter 85%iger Phosphorsäure und erhitzt in einem mit Thermometer und Hahntrichter versehenen Destillierkolben (Abb. im Original), wobei man durch Regulierung von Wasserzufluß durch den Hahntrichter dafür sorgt, daß die Temperatur nicht unter 110° C sinkt und 65—70 Tropfen je Minute überdestillieren. Nach 2 Std sollen 450 ml Destillat übergegangen sein. Die Vorlage ist mit 50 ml Natriumcyanidlösung (24,8 g NaCN + 10 g NaOH im Liter) beschickt. Der durch Hydrolyse gebildete Formaldehyd wird in der Vorlage als Cyan-

[1] Analyst (London) **78**, 670—672 (1953). Paper Manufact. Ltd., Melbourne. (Austr.)
[2] Analyt. Chemistry **25**, 1140—1145 (1953) General Electric Co. Schenectady, N.Y.
[3] Analyt. Chemistry **25**, 1156 (1953). Scandia Corp. Alburquerque N.M. (USA).
[4] Analyt. Chemistry **25**, 1211—1214 (1953). Borden Co., Bainbridge, N. Y. (USA).

hydrin gebunden. Das überschüssige Cyanid wird in bekannter Art gravimetrisch als AgCN bestimmt. Eine Blindprobe wird parallel durchgeführt. Etwa vorhandene Halogene werden im Destillat nach K. Polstorff und H. Z. Meyer[1] bestimmt und bei der Berechnung des Formaldehyds in Abzug gebracht. Die *Bestimmung von Harnstoff* beruht auf der von C. P. A. Kappelmeyer[2] beschriebenen quantitativen Reaktion zwischen Harnstoff und Benzylamin, wobei Dibenzylharnstoff entsteht, der ausgewogen wird. Man erhitzt 0,5 g fein pulverisiertes Harz mit 15 ml Benzylamin in einem Destillierkolben so, daß ein Gemisch von Benzylamin und Wasser übergeht (Temperatur etwas unter 100° C). Man destilliert, bis alle Feuchtigkeit aus dem Kolben entfernt ist. Die zurückbleibende Lösung, die noch die Hauptmenge Benzylamin enthält, wird auf 40° C abgekühlt, unter Rühren mit Salzsäure (1 : 3) gegen Kongorot neutralisiert und dann in Eis gestellt. Der Niederschlag wird durch einen Glasfiltertiegel filtriert, salzsäurefrei gewaschen, bei 105° C getrocknet und gewogen. — Aus den Prozentgehalten an Harnstoff und Formaldehyd ergibt sich das Molverhältnis der beiden Bestandteile sehr einfach, wenn man bedenkt, daß sich die Molgewichte von CH_2O und $CO(NH_2)_2$ wie 1 : 2 verhalten. Durch Vergleich der Werte, die für Harnstoff und Gesamtstickstoff erhalten werden, läßt sich die Anwesenheit fremder N-haltiger Verbindungen feststellen und deren Menge bestimmen. Th. Breyhan.

Eine quantitative Analyse von Polyisoprenen mittels der Ultrarotspektren haben E. I. Pokrovskij und M. V. Volkenštejn[3] an einer Reihe von Proben durchgeführt. Die Polyisoprene (mit C=C-Bindungen in cis-1,4; trans-1,4; 1,2- und 3,4-Stellung) waren auf verschiedenen Wegen dargestellt worden. Von allen Proben wurden 0,05 g ml (0,5—0,7 mol l) in CS_2 gelöst und in verschiedenen Konzentrationen bis zu 1 mol l analysiert, dabei betrug der Fehler höchstens 0,3%. Die Ultrarotspektren des Naturkautschuks (mit C=C-Bindung in cis-1,4-Stellung) und der Guttapercha (in trans-1,4) sind durch Banden charakterisiert, deren Maximum bei 840 cm^{-1} liegt. Als Etalone (Eichsubstanzen) wurden für die Gruppen 1,2 und 3,4 entsprechend Hepten-1 (Band bei 909 cm^{-1}) und 2,3,3-Trimethylbuten-3 (Tripten, Band bei 888 cm^{-1}) angewandt. Martha Wildau.

Über die Erkennung von Polyoxyalkoholen in Ester-Polymerisaten mittels der *Ultrarotspektroskopie* berichten J. F. Shay, S. Skilling u. R. W. Stafford[4] im Anschluß an einen Überblick über die rein chemischen Methoden zur Identifizierung der Glykole. *Isolierung der Alkoholfraktion.* Der ungesättigte Polyester wird in einem inerten Lösungsmittel gelöst und dann mittels Petroläther gefällt. Einen Teil (10 g) des gefällten Polyesters löst man in einer kleinen Menge Benzol oder Aceton und verseift mit 250 ml einer äthanolischen Kalilauge (0,5 n). Die unlöslichen Dikaliumsalze entfernt man durch Filtration, säuert das Filtrat mit konz. Salzsäure schwach an und filtriert das dabei ausgefällte KCl ab. Nach Einengen des Filtrates auf 5 ml, und Überführen in einen Scheidetrichter mit 10—15 ml Wasser und Extraktion mit der gleichen Menge Äther, macht man die wäßrige Schicht schwach alkalisch und dampft unter Zusatz von wasserfreiem Äthanol ein. Der Rückstand wird mit Äthanol extrahiert, filtriert und das Filtrat im trockenen Luftstrom bis zur völligen Entfernung des Äthanols eingedunstet, wobei die Polyoxyalkoholfraktion zurückbleibt. Vor der Aufnahme des Ultrarotspektrums

[1] Diese Z. **51**, 601 (1912).

[2] Paint, Oil chem. Rev. **3**, Nr. 4, 8 (1948).

[3] Dokl. Akad. Nauk SSSR. (Ber. Akad. Wiss.) N.S., **95**, 301—303 (1954) [Russisch]. Inst. f. hochmolek. Verbind., Akad. Wiss. Moskau.

[4] Analyt. Chemistry **26**, 652—656 (1954). Amer. Cyanamid Co., Stamford, Conn.

werden die Proben getrocknet, um den Einfluß von Wasser auszuschalten. In 8 Kurvenbildern werden die Spektren von 24 handelsüblichen Polyalkoholen im Bereich von 650—1550 cm $^{-1}$ gezeigt. — Die Identifizierung eines einfachen, unbekannten Polyalkohols nach Extraktion aus dem Harz erfordert nur einen sorgfältigen Vergleich seines Spektrums mit dem bekannten Standard. Da die besonders charakteristische C-O-Bande häufig überlappt ist, sind zur völligen Identifizierung Banden von anderen Einfachbindungen unter 1000 cm^{-1} nützlich. — Das Ultrarotspektrum eines Gemisches zweier oder mehrerer Polyalkohole zeigt, sofern sie nicht miteinander reagieren, die Absorptionsbande jeder Komponente; allerdings sind der Methode hier gewisse Grenzen gesetzt. Th. Breyhan.

Die Identifizierung von Dicarbonsäuren in Ester-Polymerisaten wird von R. W. Stafford, J. F. Shay und R. J. Francel[1] beschrieben. Untersucht wurden die *Diäthylester der Adipin-, Acelain-, Citracon-, Fumar-, Itacon-, Malein-, Phthal- und Sebacinsäure* die aus den Säuren unter Zusatz eines 100%igen Äthanolüberschusses, 300 ml Benzol und 10 g Toluolsulfonsäuremonohydrat als Katalysator (berechnet auf 1000 g Esterausbeute) hergestellt wurden. Die Ester wurden sorgfältig gereinigt; durch Bestimmung der Verseifungszahl und verschiedener physikalischer Eigenschaften, deren Eignung zur Identifizierung erörtert wird, wird die Reinheit überprüft. Zur Identifizierung geeignet sind die UV- und besonders die Ultrarotspektren, die in dem Gebiet von 1800—800 cm $^{-1}$ gezeigt werden. Bei allen Estern tritt die C—O-Bande bei 1735 cm^{-1} auf. Die Bande bei 1645 cm $^{-1}$ bei den ungesättigten Estern entspricht der C=C-Gruppe. Das Spektrum des Phthalsäurediäthylesters weist zusätzlich die charakteristische Absorptionsbande eines ortho-disubstituierten Phenylringes bei 1600, 1580 und 745 cm $^{-1}$ auf. Obwohl sich die Spektren des Acelain- und Sebacinsäureesters nur wenig unterscheiden, gelingt doch auch deren Identifizierung. Durch eine vorhergehende Destillation lassen sich die niedriger siedenden ungesättigten von den höher siedenden gesättigten Anteilen abtrennen und getrennt analysieren. — Die Ultrarotspektren der Dikaliumsalze (Kappelmeier), die ebenfalls untersucht wurden, zeigen, daß sie sich nicht in allen Fällen zur Erkennung der acht Dicarbonsäuren eignen. Th. Breyhan.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Eine neue Methode zur colorimetrischen Bestimmung von Benzidin und Benzidinderivaten haben P. Engelbertz und E. Babel[2] entwickelt. Man erhält dabei Farblösungen mit verschiedenen Absorptionsmaxima und zwar für Benzidin bei 505, für Monoacetylbenzidin bei 490, für 4-Amido-4-oxydiphenyl bei 480 und für 4,4-Diamido-3,3-oxydiphenyl bei 530 mμ. Bei einer Menge von 10×10^{-6} g/Liter beträgt die Extinktion für Benzidin 0,18, für Monoacetylbenzidin 0,1, für 4-Amido-4-oxydiphenyl 0,08 und für 4,4-Diamido-3,3-oxydiphenyl 0,0115. Die Extraktion gelingt am besten und spezifisch mit m-Kresolmethyläther, der zu diesem Zweck über eine Molekülverbindung mit o-Xylidin umkristallisiert und durch Vakuumdestillation gereinigt wird. — *Arbeitsweise.* Der gesamte *Tagesharn* abzüglich 80 ml für 2 Verseifungsversuche wird auf p_H 14 eingestellt und mit 40 ml m-Kresolmethyläther 1 Std geschüttelt. Nach dem Absitzen trennt man die wäßrigen Teile ab und saugt die emulgierte m-Kresolätherschicht durch eine mit reiner Kieselsäure bedeckte Porzellannutsche. Danach befreit man das Filtrat in einem kleinen

[1] Analyt. Chemistry **26**, 656—661 (1954). Amer. Cyanamid Co., Stamford, Conn.

[2] Zbl. Arbeitsmed. Arbeitsschutz **3**, 161—168 (1953). Hoechster Farbwerke, Werk Griesheim-Frankfurt/M.

Scheidetrichter von dem restlichen wäßrigen Anteil, wäscht die Kieselsäureschicht mit Kresoläther aus, extrahiert mit dieser Menge den Harn ein zweites Mal und behandelt den Extrakt nochmals in der angegebenen Weise. Geringe Spuren von Feuchtigkeit entfernt man durch Filtration. Dann stellt man 40 ml Extrakt mit 1%iger Essigsäure auf p_H 5,5 ein und schüttelt mit 0,02%iger wäßriger 1,2-naphthochinon-4-sulfonsaurer Kaliumlösung 1 Std intensiv. Bei Anwesenheit von Benzidin färbt sich die Kresolätherschicht rosa. Man trennt sie ab und photometriert. Ist Monoacetylbenzidin vorhanden, so muß man den an der Trennschicht gebildeten roten Niederschlag abfiltrieren, mit Kresoläther auswaschen, in Pyridin lösen und colorimetrieren. Von dem ursprünglichen Harn verseift man je 40 ml mit 10 bzw. 12 g Schwefelsäure 6 Std am Rückfluß. Nach dem Erkalten alkalisiert man mit 35%iger Natronlauge bis p_H 14, extrahiert mit je 40 ml Kresolmethyläther wie oben beschrieben und bestimmt die Gesamt-Benzidinmenge. — Das Verfahren eignet sich auch zur Bestimmung in *Hundeharn* oder *Kaninchenharn* bei Tieren, die mit Benzidin gefüttert wurden. Bei Menschen und Tieren wird Benzidin sowohl in freier Form als auch als Mono- und Diacetylverbindung ausgeschieden. Beim Kaninchen konnte auch 4-Amido-4-oxydiphenyl nachgewiesen werden. Aromatische Amine und Diamine stören das Verfahren, das auch für ähnliche Verbindungen brauchbar ist. Auf eine weitere Mitteilung wird hingewiesen. K. Hinsberg.

Zur Bestimmung von Polyvinylpyrrolidon (PVP) in wäßriger Lösung und in Körperflüssigkeiten geben G. B. Levy und D. Fergus[1] folgende einfache *Vorschrift*: Die wäßrige oder Salzlösung wird mit 0,4 m Citronensäurelösung so verdünnt, daß sie je ml 5—30 μg Polyvinylpyrrolidon enthält. Von dieser Verdünnung werden 10 ml mit 2 ml 0,006 n KJ_3 versetzt und sofort bei 500 mμ colorimetriert. Von Serumproben verdünnt man 2 ml mit 4 ml 2 m Citronensäurelösung und 12 ml Wasser, gibt 2 ml 7%ige Natriumwolframatlösung zu und filtriert nach 2—5 min. Von dem Filtrat werden 10 ml wie oben beschrieben behandelt. Es ergibt sich, daß die Extinktion der Komplexverbindung etwas abhängig ist von dem Molekulargewicht der Verbindungen. Es muß daher für jedes Präparat eine Eichkurve aufgenommen werden. Zusatzversuche zu Harn ergeben Ausbeuten von 100 $\pm$ 3%. Bei menschlichen Patienten wurden im Harn Werte zwischen 0,027—0,79% gefunden und in Kaninchenserum Werte zwischen 0,04 und 1,19%. Die Methode ist brauchbar, auch wenn die Lösung selber Jod verbraucht. Die Absorptionskurve des Polyvinylpyrrolidonkomplexes ist gleich der von KJ_3, nur bedeutend stärker. Der wesentlichste Nachteil der Vorschrift ist der, daß die Extinktion von den Molekulargewichten abhängig ist.

Nach neuen Untersuchungen von H. Campbell und G. Hunter[2] soll die KJ-Konzentration der Jodlösung bei dem *colorimetrischen Verfahren der Bestimmung von Polyvinylpyrrolidon* möglichst gering sein, da es entgegen der früheren Annahme nicht auf die J_3^-, sondern auf die J_2-Konzentration in der Lösung ankommt, also darauf, daß das Gleichgewicht $J_2 + J^- \rightleftharpoons J_3^-$ links liegt. Dann besteht Proportionalität zwischen Farbe und PVP-Konzentration. Man versetzt 10 ml PVP-Lösung mit 0,1 ml 0,1 n Jodlösung in 0,1 n KJ-Lösung und mißt die Extinktion nach 10—15 min bei 550 mμ. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve. Harn, Plasma und Serum müssen nach im Original angegebenen Vorschriften vorbehandelt werden. H. Hinsberg.

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1408—1410 (1953). Schenley Lab., Inc., Lawrenceburg, Ind. (USA).

[2] Lancet **1953**, I, 197—198. May & Baker Ltd., Dagenham, Essex u. Stoke Mandeville Hosp., Aylesbury, Bucks. (England).

S. Camozzo und S. dal Zotto[1]. beschreiben *zwei photocolorimetrische Verfahren zur Bestimmung von Polyvinylpyrrolidon*, nämlich das Jodverfahren und das Verfahren mit Silicowolframsäure, die Polyvinylpyrrolidon quantitativ ausfällt und deren Überschuß colorimetrisch durch die von Titan(III)-chlorid bewirkte Blaufärbung ermittelt wird. — *Jodmethode.* Man verwendet das Reagens von Bouchardat (2 g Jod und 4 g Kaliumjodid in Wasser zu 100 ml gelöst). Die Eichkurve erhält man aus 10 Proben (2—20 ml) einer Lösung von 1 g Polyvinylpyrrolidon in 1 Liter Wasser, die man jeweils mit 1 ml Reagenslösung versetzt, auf 100 ml auffüllt und nach 20 min in einer 5 mm-Küvette gegen 1 ml Reagenslösung, die auf 100 ml verdünnt wird, colorimetriert. Es wird ein Pulfrich-Photometer mit dem Filter S 55 benutzt. Bis zu 14 mg Substanz ist das Beer-Lambertsche Gesetz erfüllt. — *Silicowolframsäuremethode.* Zur Ermittlung der Eichkurve bringt man in geeichte Reagensgläser (20 ml) 1—10 ml einer wäßrigen Lösung von 0,2 g Polyvinylpyrrolidon in 100 ml und je 5 ml Silicowolframsäurereagens (15 g Silicowolframsäure + 500 ml 2 n Salzsäure im Liter). Nach dem Auffüllen filtriert man, versetzt 10 ml des klaren Filtrats mit 0,5 ml 10%iger Titan(III)-chloridlösung und photometriert dann mit dem Pulfrich-Gerät und Filter S 72 bis zu einer Konzentration von 10 mg und in 10 mm-Küvetten bei höheren Konzentrationen. Das Beer-Lambertsche Gesetz ist gewahrt. Die Ergebnisse nach beiden Methoden sind befriedigend. NaCl, KCl, $CaCl_2$ sowie $NaHCO_3$ und Salzsäure beeinflussen die Bestimmungen nicht. — Es wurde die Wirkung verschiedener Alkaloidreagentien auf Polyvinylpyrrolidon untersucht; so liefert überschüssiges Reagens von Dragendorff einen blutroten Niederschlag, das Reagens von Marmé einen käsigen, weißen, in Ammoniak löslichen Niederschlag, 10%ige Kaliumchromat- bzw. Dichromatlösung einen gelben Niederschlag, löslich in Ammoniak, überschüssiges Reagens nach Sonnenschein einen gelblichen Niederschlag und das Scheiblersche Reagens einen weißen, gelatinösen, unbeständigen Niederschlag in saurer Lösung. H. Freytag.

Über die Bestimmung der Antibiotica Aureomycin, Magnamycin und Terramycin durch Titration in nichtwäßrigen Lösungsmitteln berichten C. N. Sideri und A. Osol[2]. *Ausführung.* 300—1000 mg der Probe (freie Base oder Hydrochlorid) werden gegebenenfalls unter Erwärmen in 80 ml Eisessig gelöst. Bei Hydrochloriden gibt man 10 ml einer 6%igen Lösung von Quecksilber(II)-acetat in Eisessig dazu[3]. Dann titriert man mit 0,05 oder 0,1 n Perchlorsäurelösung in Dioxan. Der Endpunkt wird potentiometrisch ermittelt. Die Antibiotica reagieren als einsäurige Basen. Für Magnamycin wurde an einer hochgereinigten Probe ein Äquivalentgewicht von 843 ± 4 gefunden. Das Verfahren ist mit einigen Abänderungen auch für die Untersuchung von Tabletten geeignet. H. Sperlich.

Eine colorimetrische Bestimmungsmethode von Dihydrostreptomycin gründet sich auf der Reaktion von Guanidinen mit Diacetyl, Alkali und α-Naphthol. Es wird von G. C. Ashton, M. C. Foster und M. Fatherley[4] eine genaue Untersuchung über die Reaktionsbedingungen angestellt und eine Vorschrift gegeben, nach welcher Dihydrostreptomycin mit einem Fehler von ± 1,3% bestimmt werden kann. — *Arbeitsvorschrift.* Man verwendet eine wäßrige Lösung von 100 bis 400 E/ml (= 0,1—0,4 mg Dihydrostreptomycinbase), entnimmt hiervon 2 ml,

[1] Ann. Chimica **43**, 113—118 (1953). Lab. Chim. Provinciale, Bergamo (Italien).

[2] J. Amer. Pharmac. Assoc., Sci. Edit. **42**, 688—689 (1953). Coll. Pharm., Science, Philadelphia, Pa. (USA).

[3] Vgl. diese Z. **138**, 55 (1953).

[4] Analyst (London) **78**, 581—585 (1953). Glaxo Lab., Ltd., Sefton Park, Stoke Poges, Bucks. (England).

verdünnt mit 15 ml Wasser, setzt dann 1 ml 0,4%ige wäßrige Diacetyllösung, 1 ml 20%ige Kalilauge und 1 ml 10%ige äthanolische α-Naphthollösung zu. Genau nach 40 min wird die Extinktion bei 525 mμ gemessen. Unter diesen Bedingungen und wenn die Reagentien in der angegebenen Reihenfolge zugesetzt werden, treten keine Trübungen auf. Im Vergleich zu der mikrobiologischen Methode werden fast identische Werte erhalten. *Streptomycin* kann in gleicher Weise bestimmt werden. K. Hinsberg.

Die Bestimmung von Kupferspuren in Penicillinnährböden mittels Lösungsspektralanalyse beschreiben T. Török und O. Szakács[1]. Das Versuchsmaterial konnte nicht unmittelbar zur Spektralanalyse verwendet werden, da darin Bröckchen organischer Stoffe verschiedener Größe vorhanden waren. Die Vorbereitung der Probe erfolgte durch Zerstörung der Substanz mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd, die unlöslichen Salze wurden abfiltriert und zur eingedampften Lösung wurde konz. Schwefelsäure gegeben. Die Schwefelsäure wirkt bei der Spektralanalyse als guter Puffer. Vergleichslösungen verschiedenen Kupfergehaltes wurden mit konz. Schwefelsäure angesetzt. Hilfselektroden waren aus Kohle und wurden vor der Aufnahme 30 sec vorgefunkt, wodurch die Versuchslösung leicht aufgesaugt wurde. Zur Funkenanregung wurde eine Kapazität von 12000 cm und eine Induktion von 12,8 mHy verwendet. Als Vergleichselement diente Kobalt, als Linienpaare Cu 3247,5/Co 3283,5 und Cu 3274,0 Co 3283,5. Der Kupfergehalt wurde zu $2 \cdot 10^{-5}$% bestimmt und da zu einer Analyse nur 0,5 ml Lösung verwendet wurden, ergibt sich somit die absolute Genauigkeit des Verfahrens zu 10^{-2} μg. J. Plank.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Penicillin in Kulturflüssigkeiten (und in Rohsubstanz) wird von A. Beloff-Chain und F. D. d'Accadia[2] angegeben. — *Arbeitsvorschrift.* 5 ml der gekühlten Probe versetzt man mit 10 ml Amylacetat, kühlt auf 3—4° C, säuert mit etwa n Salzsäure auf ungefähr p_H 2 an und schüttelt kräftig. Nach der Schichtentrennung wird die Amylacetatschicht in einem trockenen Reagensglas mit Schliffstopfen mit 1 g entwässertem Natriumsulfat bis zur Klärung geschüttelt. Einen aliquoten Teil dieser Lösung (im allgemeinen 7 ml) schüttelt man mit 5 ml 0,5 n Phosphatpuffer von p_H 7. Die wäßrige Phase (mit dem Penicillin) wird abgetrennt, wobei man etwa 0,5 ml im Scheidetrichter beläßt, um ein Mitreißen von Amylacetattropfen zu vermeiden. 1 ml des Extraktes, der 150 bis 1200 E ml enthalten kann, wird in einem 25 ml-Schliffkolben titriert. Hierzu versetzt man mit 2 ml n Natronlauge, läßt 5 min stehen, fügt 2 ml 1,2 n Salzsäure und 5 ml 0,01 n Jodlösung zu und titriert[3] nach 10 min das überschüssige Jod mit 0,01 n Thiosulfatlösung gegen Natriumstärkeglykolat (0,2%ige Lösung[4]) zurück. Zur Ausführung der erforderlichen Blindprobe zerstört man in 6 ml Kulturflüssigkeit das Penicillin, indem man mit etwa n Salzsäure ansäuert (p_H 2), 2 min im Wasserbad erwärmt und dann abkühlt. 5 ml der so behandelten Lösung werden wie oben beschrieben extrahiert und titriert. Bei der Blindprobe ist ein Korrektionsfaktor zu berücksichtigen, der mit dem Penicillingehalt ansteigt, weil auch Zersetzungsprodukte des Penicillins mitextrahiert werden und Jod verbrauchen. Nach Alicino verbraucht 1 mg Natriumsalz des Benzylpenicillins 2,52 ml 0,01 n

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **59**, 203—205 (1953) [Ungarisch]. — Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **3**, 413—419 (1953). Univ. Budapest.

[2] Ric. Ist. super. Sanità **16**, 333—339 (1953). Ist. Super. Sanità, Rom.

[3] Alicino, J. F.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 618 (1946); vgl. diese Z. **136**, 466 (1952).

[4] Peat, S., E. J. Bourne and R. D. Thrower: Nature (London) **159**, 810 (1947); vgl. diese Z. **136**, 295 (1952).

Jodlösung. Der Titrationswert ist daher durch 2,52 zu dividieren, um den Gehalt in mg zu berechnen und mit 1600 zu multiplizieren, um die Einheiten/ml zu erhalten. H. Freytag.

Die colorimetrische Bestimmung von Erythromycin wurde früher unter Zusatz von 6 n Salzsäure und Messung bei 485 mμ durchgeführt. Es hat sich aber herausgestellt, wie von J. H. Ford, G. C. Prescott, J. W. Hinman und E. L. Caron[1] gefunden wurde, daß es besser ist, in etwa 12 n Schwefelsäure zu arbeiten, weil hierdurch die Empfindlichkeit wesentlich gesteigert wird. — *Arbeitsweise.* Reine Lösungen werden in Phosphatpuffer (p_H 7) hergestellt; 5 ml davon werden mit dem gleichen Volumen 27 n Schwefelsäure gemischt und nach 30 min bei 485 mμ gemessen. Kulturen (beers) werden am besten mit alkalischem Carbonatpuffer (p_H 9,5) so weit verdünnt, daß der Erythromycingehalt auf 50 μg ml absinkt. Das Mycel muß nicht abzentrifugiert werden. Von der Verdünnung nimmt man 20 ml, schüttelt mit 20 ml Amylacetat 30 sec in einem Zentrifugenglas, entnimmt 10 ml des klaren Amylacetats und schüttelt ebenfalls 30 sec heftig mit dem gleichen Volumen 0,1 n Salzsäure. Von der klaren wäßrigen Lösung entnimmt man 5 ml und verfährt wie oben. Man findet auf diese Weise durch Extraktion mehr, als wenn direkt mit Schwefelsäure gemischt wird. Beim Vergleich mit der biologischen Methode werden fast dieselben Werte gefunden. Doch scheint bei dem Verfahren ein kleiner Teil der aktiven Substanz nicht extrahiert zu werden. K. Hinsberg.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Framycetin, einem basischen Antibioticum aus Streptomyces lavandulae, glauben H. Pénau, E. Saïas, C. Andreetti und J. Ferdet[2] eine spezifische Methode gefunden zu haben, die sie ausführlich mitteilen. Sie gründet sich darauf, daß nach Hydrolyse mit Salzsäure ein Aminozucker abgespalten werden soll, der sich nach L. A. Elson und W. T. J. Morgan[3] zu einem Pyrrolderivat kondensieren läßt, welches durch Ehrlichs Reagens bestimmt werden kann. Die Hydrolyse von 20 mg Framycetin wurde mit 1 ml einer 1 4 n Salzsäure in 1 Std durchgeführt, dann 1 Tropfen auf Whatman-Papier Nr. 1 absteigend mit einer Lösung von n Butanol-Essigsäure-Wasser (2:1:1) chromatographiert. Man erhielt 2 Flecke von R_f 0,09 und 0,17, die beide die Ninhydrinreaktion gaben, von denen aber nur der zweite nach Elson und Morgan reagierte. Zur quantitativen Auswertung der Ehrlichs Reaktion ist es nötig, den p_H-Wert von 9,8—9,9 genau einzustellen. Man bekommt dann einen Farbstoff mit maximaler Extinktion bei 5400 Å. — *Arbeitsvorschrift.* 1 ml der Framycetinbase (40 –1200 μg) wird mit 2 ml 4 n Salzsäure in geschlossenen Gläsern 1 Std im Wasserbad gekocht, abgekühlt, mit 2 ml 4 n Sodalösung langsam neutralisiert, CO_2 durch Schütteln entfernt und dann 2 ml einer alkalischen Acetylacetonlösung (2%ig in 4 n Na_2CO_3-Lösung) zugesetzt. Sobald die Gasentwicklung beendet ist, kocht man im Wasserbad, lüftet nach 30 sec nochmals den Stopfen und läßt im ganzen 1 Std reagieren. Nach dieser Zeit werden in die abgekühlte Lösung 10 ml absoluter Alkohol zugegeben, wodurch überschüssiges Na_2CO_3 ausfällt, dann gibt man 3 ml Ehrlichs Reagens (0,8 g p-Dimethylaminobenzaldehyd, 30 ml konz. Salzsäure, 60 ml absoluter, aldehydfreier Alkohol) zu. Man läßt 1 Std bei 37° C stehen und mißt die Extinktion (540 mμ), die zwischen 0 und 1500 μg dem Framycetingehalt proportional ist. Im Vergleich mit der bakteriologischen Methode ergibt sich eine gute Übereinstimmung. Die angegebenen Reagensmengen müssen eingehalten werden, da sie optimale Bedingungen für die Farbentwicklung darstellen. K. Hinsberg.

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1195—1197 (1953). Upjohn Co., Kalamazoo, Mich. (USA).

[2] Ann. pharmac. franç. **11**, 431 –438 (1953). Inst. Rech. Roussel-Sofrapen, Paris-Romainville.

[3] Biochemic. J. **27**, 1824 (1933); vgl. diese Z. **103**, 376 (1935).

Über die photometrische Bestimmung des Antibioticums Xanthocillin (I) berichten F. Freude und N. Kaniss[1]. Die Grundlage des Verfahrens bildet die Gelbbraunfärbung, die beim Lösen von I in 0,1 n Natronlauge auftritt (eine Mischfarbe aus der intensiv citronengelben Farbe von Xanthocillin-X und der rotbraunen Farbe von Xanthocillin-Y) und die bei 420 mμ gemessen wird. Das Beersche Gesetz gilt für Konzentrationen bis zu 0,8 mg I 100 mg. Zur *Bestimmung der X-Komponente* von I wird diese durch *Adsorptionschromatographie an* Al_2O_3 aus methanolischer Lösung von den Y- und Z-Komponenten abgetrennt und dann photometrisch bestimmt. Die Genauigkeit der Methode beträgt infolge noch ungeklärter Einflüsse auf die Farbbildung nur ± 10%.

Zur Trennung der X-, Y- und Z-Komponenten von I eignet sich nach N. Kaniss[2] die *Adsorptionschromatographie mit Aluminiumoxyd* und die *Papierchromatographie*. Als Lösungsmittel dient im ersten Fall 96%iges Äthanol, im zweiten Fall ein Gemisch von 5 Vol Xylol und 1,5 Vol einer Mischung von 10 Vol 95%igen Äthanols und 1 Vol Eisessig. Nach den Untersuchungen des Verf. enthalten technische Produkte von I durchschnittlich 70—75% der X-Komponente; der Rest besteht überwiegend aus Xanthocillin -Y.

Für den Nachweis und die Bestimmung von I in Körperflüssigkeiten und Ausscheidungen benutzt R. Beiersdorf[3] die oben genannte Farbreaktion mit Natronlauge. Aus *Urin* läßt sich I bei p_H 7,3 mit Äther-Alkohol (25 : 75) ausschütteln. Dann wird I aus der organischen Phase mit 0,1 n NaOH-Lösung extrahiert und colorimetriert (Filter S 42 oder 43). *Blut* wird im Verhältnis 1 : 5 bis 1 : 10 mit 0,85%iger (physiologischer) Kochsalzlösung, die auf p_H 7,3 eingestellt ist, verdünnt und wie oben behandelt. *Faeces* werden bei 105° C getrocknet, zur Entfernung störender Farbstoffe mit der 10fachen Menge Trichloräthylen extrahiert und dann mit 0,1 n Natronlauge ausgezogen. Die Fehlergrenzen der Methode betragen bei Harn, Blut und Serum bis zu ± 10%, bei Faeces bis zu ± 15%. H. Sperlich.

Eine neue Methode zur Bestimmung von Prothrombin beschreibt R. Biggs.[4] Zur Kontrolle der Therapie mit Antikoagulation wurde bisher die Einphasenbestimmung von Prothrombin empfohlen, obschon dieses Verfahren nicht sicher für Prothrombin ist. Die Resultate werden durch die Anwesenheit der Faktoren V und VII beeinflußt und es wird gezeigt, daß Patienten, die mit Dicumarinderivaten (Thromexan) behandelt werden, zu wenig Faktor VII besitzen. (Dieser Mangel beherrscht die Analysenresultate.) Die neue Methode erfaßt die wahren Prothrombinwerte, aus denen hervorgeht, daß bei Behandlung mit Thromexan das Prothrombin nur sehr wenig verändert ist. Die Prothrombinbestimmungsmethode ist daher nur von geringem Wert zur Kontrolle der Therapie. An Hand von Kurven wird von Verf. gezeigt, wie sich der Gehalt an Prothrombin ändern muß, wenn der Gehalt durch das Antiprothrombin laufend geändert wird. Unter dieser Annahme wird eine Kurve konstruiert, die sich mit den tatsächlich gemessenen Werten weitgehend deckt. K. Hinsberg.

Hämoglobin. *Zur Bestimmung im Blut als Porphyrin* geben E. J.-H. Chu und T. C. Chu[5] folgende *Vorschrift*. 0,01 ml Blut werden auf 50 ml verdünnt und von dieser Verdünnung weitere Verdünnungen hergestellt. Man nimmt von ihnen je 0,1 ml, erhitzt 3 min im kochenden Wasserbad mit 6 Tropfen Hydrazinreagens

[1] Pharmazie **9**, 198—203 (1954). Inst. Arzneimittel-Prfg., Radebeul-Dresden.
[2] Pharmazie **9**, 203—209 (1954).
[3] Pharmazie **9**, 193—198 (1954).
[4] Analyst (London) **78**, 84—92 (1953). Radcliffe Infirmary, Oxford (England).
[5] J. Chem. Educat. **30**, 178—179 (1953).

(1 g $N_2H_4 \cdot 2\,HCl$, 50 ml Eisessig, 50 ml 0,1 n Salzsäure) und beobachtet die Fluorescenz in UV-Licht von 3660 Å. Das Hämoglobin ist vollständig in Protoporphyrin umgewandelt und wird als solches bestimmt. Die Empfindlichkeitsgrenze entspricht der Verdünnung 1:200000. Das Verfahren kann zur *Erkennung von Blutflecken* dienen.

M. C. Creditor[1] schlägt *zur quantitativen Bestimmung von Hämoglobin im Plasma* eine Benzidinreaktion vor, die schon früher von W. G. Karr und F. W. Chronock[2] beschrieben worden ist. Die Farbreaktion mit Pyridin von E. B. Flink und C. J. Watson[3] wird kritisiert, weil zu oft Trübungen entstehen. — *Benzidinreagens.* 2%ige Lösung von wiederholt aus Äthylalkohol umkristallisierter Benzidinbase in 20%iger Essigsäure; das fertige Reagens wird nochmals mit 1 g Tierkohle behandelt und filtriert; es muß farblos sein. — *Bestimmung.* Das Plasma wird soweit verdünnt, daß es weniger als 10 mg-% Hämoglobin enthält. 0,5 ml dieser Lösung versetzt man mit 2 ml Benzidinreagens und 1 ml 1,5%igem Wasserstoffperoxyd und läßt 1 Std stehen. Die blaue Farbe geht über Braun in stabiles Rot über. Man füllt hierauf mit 20%iger Essigsäure auf 100 ml auf und mißt nach 30minutigem Stehen bei 490 mμ gegen eine Blindprobe der Reagentien. Das Beersche Gesetz ist erfüllt. Bei geringer Verdünnung des Plasmas (bis zu 1:25) schwanken die Ausbeuten zwischen 40 und 70%. Bei Verdünnung über 1:100 ist die Ausbeute über 85%. Wegen dieser Abhängigkeit läßt man parallel zu jeder Bestimmung zwei Vergleichslösungen mit verschiedenem Hämoglobingehalt mitlaufen, so daß die Endverdünnung des Plasmas in den Vergleichslösungen die gleiche ist wie in der zu untersuchenden Lösung. K. Hinsberg.

Für die Verteilungschromatographie von Porphyrinen auf Papierstreifen empfiehlt G. Y. Kennedy[4] eine neue Apparatur. Die Chromatographie wird nach der Vorschrift von R. E. H. Nicholas und C. Rimington[5] durchgeführt. Der Apparat besteht im wesentlichen aus zylindrischen Röhren von etwa 87 × 6 cm aus nicht fluorescierendem Glas, deren obere Stopfen so konstruiert sind, daß sie gleichzeitig das Lösungsmittel (Lutidin und Wasser) aufnehmen können. Je 6 Röhren werden in einem Schrank mit konstanter Temperatur und Luftumwälzung untergebracht. In der Türe befindet sich eine bewegliche Scheibe, so daß die Fluorescenz der einzelnen Streifen jederzeit beobachtet werden kann. K. Hinsberg.

Zur qualitativen und quantitativen Mikrobestimmung von Porphyrinisomeren in 2 ml Blut, 10 ml Harn oder 5 g Stuhl extrahieren R. Kehl und B. Günther[6] in üblicher Weise mit Eisessig-Äther, dem die Porphyrine mit Salzsäure entzogen werden. Die salzsauren Extrakte werden mit dem 5fachen Volumen Methanol versetzt und durch Einleiten von HCl-Gas bei 70° C während 45 min verestert, die Lösung wird mit dem gleichen Volumen Chloroform gemischt, Methanol und Salzsäure werden mit kleinen Mengen Wasser ausgewaschen, das Chloroform wird bis auf einen kleinen Rest eingedampft und nach Zusatz von Methanol zur Trockne gebracht. Nach Lösen in Chloroform erfolgt die Chromatographie an Sch. & Sch.-Papier 2043 b nach Chu u. Mitarb.[7] unter Verwendung eines Alkans von K_p 200 –230° C

[1] J. Lab. clin. Med. **41**, 307—311 (1953). Medical Corps, U.S. Army, Fort Sam Houston, Texas (USA).

[2] J. clin. Invest. **26**, 685 (1947).

[3] J. biol. Chemistry **146**, 171 (1942).

[4] Scand. J. clin. Laborat. Invest. **5**, 281—284 (1953). Univ. Sheffield (England).

[5] Scand. J. clin. Laborat. Invest. **1**, 12 (1949).

[6] Naturwissenschaften **41**, 118 (1954). Univ. Marburg/Lahn.

[7] Chu, T. C., A. Green and E. J.-H. Chu: J. biol. Chemistry **190**, 643 (1951).

in Mischung mit Chloroform oder Propylalkohol. Es wurden folgende R_f-Werte gefunden: *Uroporphyrin-III-methylester, 0,14; Koproporphyrin-I-methylester, 0,41; Protoporphyrin-IX-methylester, 0,82; Mesoporphyrin-IX-methylester, 0,90.* Bei Kranken wurde neben Koproporphyrinester I- wesentlich häufiger als bisher bekannt *Koproporphyrin-III-methylester* gefunden. Zur quantitativen Bestimmung schneidet man die einzelnen Fraktionen aus dem Chromatogramm aus, extrahiert mit Chloroform, dampft zur Trockne, verseift mit 7 n Salzsäure 1 Std, bringt die salzsaure Lösung auf eine 5%ige Konzentration und mißt sodann die Extinktion. K. Hinsberg.

Zur Koproporphyrinbestimmung im Harn verwendeten J. Brugsch und F. Kubowitz[1] bisher das einfache Verfahren der subjektiven Abschätzung der Intensität der Rotfluorescenz in salzsaurer Lösung. Eine Proportionalität zur Porphyrinmenge besteht aber nur in einem kleinen Konzentrationsbereich. Die Verff. teilen nun mit, daß in der Nähe von 400 mμ Koproporphyrin eine starke Absorptionsbande besitzt, die sich vorzüglich zur Prophyrinbestimmung kleinster Porphyrinmengen (0,05 μg/ml) eignet. Die Absorptionskurven für Koproporphyrin I-tetramethylester in Dioxan und Koproporphyrin I-hydrochlorid in 5%iger Salzsäure werden erstmalig vollständig für den Bereich von 260—700 mμ mitgeteilt. Bei dem ersten zeigt sich ein Maximum bei 390 mμ, bei dem letzten ein Maximum bei 402 mμ, welches aber, wie schon bekannt, von der Salzsäurekonzentration abhängig ist. In 25%iger Salzsäure liegt es bei 405,5 mμ. Zur Bestimmung im Harn extrahiert man 50 ml Harn in üblicher Weise nach Ansäuern mit Eisessig mit peroxydfreiem Äther, wäscht den Äther ausgiebig mit Wasser und treibt die Porphyrine in 5%ige Salzsäure über. K. Hinsberg.

Zur Bestimmung der Chinolinsäure (CS), die als Stoffwechselprodukt der 3-Oxyanthranilsäure (OAS) und der Umwandlung in Niacin wichtig ist, verwenden M. Rabinovitz, R. A. Fineberg und D. M. Greenberg[2] die 10%igen Trichloressigsäureextrakte der Fermentansätze, die mit 1—2 mg Pflanzenkohle je Milliliter geschüttelt und zentrifugiert werden. Von dem so gereinigten Extrakt werden 2 ml (mit 1—10 μMol CS) mit 1 ml 0,1 m Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung (in 0,05 n Schwefelsäure), 2 Tr. Mercaptoäthanol und 2 ml 1,1 m Natriumacetatlösung versetzt. Die Gläser erwärmt man 15 min auf 75° C, kühlt dann auf Raumtemperatur ab und colorimetriert den erhaltenen, stabilen gelben Eisen(II)-komplex der Chinolinsäure gegen einen Leerwert bei 405 mμ. Bei dieser Wellenlänge zeigt OAS fast keine Extinktion; durch Behandlung mit wenig Tierkohle werden störende Substanzen entfernt. Der p_H-Wert der Lösung spielt für die Farbentwicklung eine große Rolle. Die Ergebnisse von Zusatzversuchen sind befriedigend und die Empfindlichkeit der Methode ist ausreichend. K. Hinsberg.

Eine Bestimmungsmethode für Pyrazinamid, das bei der Behandlung von Tuberkulose von klinischem Wert ist, haben W. S. Allen, S. M. Aronovic, L. M. Brancone und J. H. Williams[3] ausgearbeitet. Dabei wird Pyrazinamid zuerst zu Pyrazinsäure hydrolysiert, welche mit Mohrschem Salz ein orangerotes Komplexsalz bildet, dessen Farbintensität bei 460 mμ (Absorptionsmaximum) bestimmt wird. — *Arbeitsweise.* Aus *Blut* werden Eiweiß, Farbstoffe und Blutzellen durch Wolframsäure (1 ml 10%ige Natriumwolframatlösung und 2 ml 10%ige Schwefelsäure) gefällt und der Überschuß an Sulfat und Wolframsäure durch Zusatz von

[1] Z. inn. Med. 8, 749—757 (1953); Biochem. Z. **324**, 244—248 (1953). I. Med. Klin., Charité, Berlin.

[2] Arch. Biochem. Biophysics **42**, 197—203 (1953). Univ. Berkeley, Calif. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 895—897 (1953). Amer. Cyanamid Co., Pearl River, N. Y.

1 ml 10%igen Bariumchloridlösung entfernt. In einem aliquoten Teil neutralisiert man bis p_H 7—8, gibt 1 Tropfen 50%ige KOH-Lösung zu und erhitzt eine Stunde auf 100° C. Nach der Hydrolyse wird wieder auf p_H 7—8 neutralisiert und der Extrakt auf eine Säule von Deacidit chromatographiert, wobei die Pyrazin-Ionen absorbiert werden. Die Säule wird mit Wasser und 30 ml 1%iger NaCl-Lösung gewaschen, das Eluat auf p_H 7—4 gebracht, verdampft, der Rückstand in 2 ml Wasser gelöst, mit einigen Kristallen von Mohrschem Salz versetzt und bei 460 mμ colorimetriert. Unterläßt man die Hydrolyse durch KOH, so wird nur die freie Pyrazinsäure bestimmt. *Zur Untersuchung von Harn* wird dieser zuerst mit 1 ml gesättigter Bleiacetatlösung gefällt, um den größten Teil der Farbstoffe zu entfernen. Von dem Zentrifugat entnimmt man 8 ml, gibt 0,1 ml 50%ige Schwefelsäure zu, um überschüssiges Blei zu fällen und teilt in 2 Portionen von je 3 ml. Der eine Teil wird mit 1 Tropfen KOH-Lösung hydrolysiert und beide Teile werden weiter wie oben beschrieben behandelt. Wie aus den Versuchen hervorgeht, ist der Verlust beim Analysengang nur gering. Im Blut findet man Pyrazinamid und Pyrazinsäure nebeneinander. Im Harn ist das Pyrazinamid sehr beständig. K. Hinsberg.

Zur Bestimmung von Coffein in biologischem Material haben J. Axelrod und J. Reichenthal[1] ein UV-spektrophotometrisches Verfahren entwickelt, das sich besonders für die Kontrolle der Coffeinausscheidung eignet. Zur Extraktion des Coffeins dient Benzol, da dieses unpolare Lösungsmittel praktisch keine normalen Urinbestandteile und keine Abbauprodukte des Coffeins löst. Durch Ausschütteln der benzolischen Lösung mit verdünnter Salzsäure wird dann das Coffein von anderen methylierten Xanthinen, wie Theobromin und Theophyllin, abgetrennt. — *Arbeitsweise.* 1—5 ml Plasma bzw. 3 ml Urin oder Organhomogenisat, die zuvor auf p_H 7—8 eingestellt worden sind, werden in eine 60 ml-Glasstopfenflasche gegeben, die 3 g Natriumchlorid und 40 ml Benzol enthält. [Das verwendete Benzol (p. a.) wird nacheinander mit $^1/_5$ Vol. n Natronlauge, n Salzsäure und zweimal mit Wasser gewaschen]. Dann schüttelt man 20 min, zentrifugiert und pipettiert 30 ml der Benzolphase in eine zweite 60 ml-Flasche, die 4 ml 5 n Salzsäure enthält. (Bei Urin oder Organbrei wird zunächst möglichst viel von der Benzolphase 5 min mit 3 ml kochsalzgesättigter 0,1 n Natronlauge geschüttelt und zentrifugiert, worauf 30 ml abpipettiert und zu 4 ml 5 n Salzsäure gegeben werden.) Dann schüttelt man 5 min, gibt 3 ml der sauren Phase in eine Quarzküvette und mißt die Extinktion bei 273 mμ (Beckman DU-Spektrophotometer) gegen destilliertes Wasser. — Zugesetztes Coffein (5—50 μg) wurde zu 98 ± 3% wiedergefunden. Die Leerwerte von coffeinfreiem Material entsprechen 0,1—0,5 μg Coffein/1 ml Plasma bzw. 0,5—2,0 μg Coffein/1 ml Urin oder Organbrei. — Sämtliche verwendeten Glasgeräte und Küvetten sind vorher 2 Std in 5 n Salzsäure einzulegen und dann mit dest. Wasser zu spülen. H. Sperlich.

Zur Bestimmung der Nucleinsäuren in Geweben, Blut und Gehirn nach der Methode von W. C. Schneider[2] (Extraktion mit heißer 5% Trichloressigsäure) teilen R. Lindigkeit und S. Rapoport[3] mit, daß die Extraktionszeit von 15 min bei 90° C für Blut ungenügend ist. Bei Verlängerung der Extraktionszeit auf 60 min konnten 50—100% Phosphat mehr ausgezogen werden. Zur Erklärung der Ursache wurde an Experimenten bewiesen, daß Desoxyribonucleinsäure (DNS) mit Globin bzw. Hämoglobin schwerspaltbare Verbindungen eingeht. Bei langer Extraktion

[1] J. Pharmacol. exp. Therapeut. **107**, 519—523 (1953). Fed. Secur. Agency, Bethesda, Md. (USA).

[2] J. biol. Chemistry **161**, 293 (1945).

[3] Naturwissenschaften **41**, 165—166 (1954). Humboldt-Univ. Berlin.

tritt teilweise Zerstörung der Desoxypentose ein, die Träger der Farbreaktion ist, so daß zu niedrige Werte der DNS erscheinen. Die Anwendung der Erkenntnisse auf die „Phosphoproteinreste der weißen Hirnsubstanz ergibt, daß diese doch NS-Proteide sein können. HILDEGARD TELSCHOW.

5-Oxytryptamin gibt in enterochromaffinen Zellen nach Fixierung mit Formaldehyd eine goldgelbe Fluorescenz. D. M. SHEPHERD, G. B. WEST und V. ERSPAMER[1] finden bei *chromatographischen Untersuchungen* mit synthetischem 5-Oxytryptamin-kreatininphosphat, bei Entwicklung in Butanol-Eisessig mit 0,1%igem Kaliumdichromat-Formaldehyd (9:1) bei der UV-Betrachtung nach dem Erhitzen der Streifen auf 100—110° C für 5-Oxytryptamin einen R_f-Wert von 0,38. Noch 0,2 μg sind nachweisbar. Das Verhalten von Bufotenin und von Bufotenidin ist ganz ähnlich. Tryptamin gibt eine leuchtend gelbe Fluorescenz bei über 2,5 μg, Tryptophan (2,5 μg) zeigt gelbliche Fluorescenz, desgleichen 5-Methoxytryptamin. Keine Fluorescenz entsteht bei Bufothionin, Histamin, Tyrosin usw., m-Norsynephrin zeigt violette Fluorescenz bei 0,5 μg. Nach den vorliegenden Ergebnissen kann 5-Oxytryptamin mit FOLIN-Reagens als blauem Farbfleck erkannt werden. Mit PAULY-Reagens wird es rot und mit diazotiertem p-Nitranilin braunrot, mit EHRLICHS-Reagens blau. Die Reaktion ist bei dem Nachweis sehr kleiner Mengen von Nutzen. K. HINSBERG.

J. B. JEPSON und B. J. STEVENS[2] beschreiben *einen Fluoreszenznachweis für Serotonin (5-Oxytryptamin) und andere Tryptamine*, der empfindlicher und spezifischer ist als die bisher bekannten Reaktionen. — *Ausführung.* Die verdünnte Untersuchungslösung wird entweder unmittelbar auf Filtrierpapier aufgebracht oder vorher in geeigneter Weise auf Papier chromatographiert. Nach dem Trocknen behandelt man das Papier mit 0,2%iger acetonisch-essigsaurer (10% Eisessig) Ninhydrinlösung, verdampft das Aceton und erhitzt 2—3 min auf 90—100° C. Das Erscheinen einer Fluorescenz zeigt ein Tryptamin an (UV-Licht, 3650 Å). Mit 10^{-4} μmol/cm^2 (entsprechend 0,02 μg Serotonin) ist die Empfindlichkeit wesentlich größer als bei der Ninhydrin- und EHRLICH-Reaktion und dem Fluorescenztest von D. M. SHEPHERD, G. B. WEST und V. ERSPAMER[3]. Folgende Substanzen (10^{-3} μmol/cm^2) wurden untersucht und die angegebenen Fluorescenzfarben festgestellt: *Unsubstituiertes Tryptamin* (T) und *Serotonin (strahlend blaugrün), 1-Methyl-T (fahlgrün)*, 2-Methyl-T (keine Fluorescenz), *α-Methyl- und α-Äthyl-T (strahlend blaugrün), α:α-Dimethyl-T (sehr schwach goldgelb)*, N:N-Dimethyl-T und Tryptophan (keine Fluorescenz). Zur Erreichung der Empfindlichkeit und Selektivität ist der Zusatz an Essigsäure notwendig. Andere Amine, Aminosäuren und Indole (mehr als 100 solcher Verbindungen wurden untersucht) ergaben keine Reaktion. Auch bei geringen nachzuweisenden Mengen stört die Ninhydrinreaktion von Aminosäuren nicht. Vermutlich verursachen durch Kondensation und Ringschluß gebildete β-Carbolinderivate die Fluorescenz, die besonders für das Studium von Tryptaminen in Naturprodukten nützlich ist. J. EISENBRAND.

Zur Bestimmung von Kongorot im Serum bei Hämolyse, muß man nach W. KROMREY[4] mit Alkohol enteiweißen und in dem klaren Filtrat, welches gegebenenfalls durch Zusatz von 1 Tr. 2,5%iger Salzsäure geklärt wird, die Extinktion bestimmen. Man nimmt Nativserum (bei dem Kongorot als Mischung vorliegt und

[1] Nature (London) **172**, 357 (1953). Univ. Dundee (Schottland).
[2] Nature (London) **172**, 772 (1953). Middlesex Hosp. Med. School, London W 1.
[3] Vgl. das vorstehende Referat.
[4] Röntgen- u. Laborat.-Prax. **7**, 24—26 (1954).

deshalb im Filtrat bei vorsichtiger Enteiweißung gefunden wird, während denaturiertes Eiweiß mit Kongorot Verbindungen eingeht) und je 1 Serumprobe 4 und 60 min nach Injektion von Kongorot, fällt mit dem doppelten Volumen 96%igem Alkohol und mißt gegen das Nativserum. Aus dem Verhältnis der Extinktion des Serums nach 60 min gegen das Serum bei 4 min wird der Kongorotgehalt in Prozenten berechnet. Der Fehler wird auf $\pm$ 2% angegeben. 4 min nach der Injektion ist das Kongorot noch zu 100% im Blut vorhanden. K. Hinsberg.

Zur Trennung der fluorescierenden Bestandteile in der Augenfarbe von Insekten (Ephestia kühniella) bedienen sich E. Hadorn und A. Kühn[1] der ein- und der zweidimensionalen *Papierchromatographie*. Die kurz in kochendem Wasser abgebrühten Insektenköpfe werden auf der Startlinie des Papiers (Whatman Nr. 1) zerdrückt und die Chromatogramme aufsteigend mit einem Gemisch von n-Propanol und 1%igem Ammoniakwasser (2:1) entwickelt. Beim zweidimensionalen Verfahren kocht man 10—12 zerriebene Köpfe mit Wasser aus, dickt den Extrakt etwas ein und bringt ihn auf das Papier. Man entwickelt in beiden Richtungen aufsteigend, zuerst mit der Propanol-Ammoniakmischung, dann mit wassergesättigtem Collidin. Im UV-Licht erkennt man die Lage der Flecken und mißt ihre Fluorescenz nach bekannten Verfahren, z. B. nach G. Kortüm[2]. Über die chemische Natur der fluorescierenden Stoffe ist noch nichts bekannt. F. Neumann.

Über die spektrophotometrische Bestimmung von Barbituraten und die Verteilung von Veronal im Organismus berichten S. Goldschmidt, W. Lamprecht und E. Helmreich[3]. Verff. stellen fest, daß die sogenannte „Zwikker-Reaktion" von Barbituraten mit Kobaltsalzen sich nicht zur Bestimmung physiologisch möglicher Konzentrationen eignet. Es wird daher eine spektrophotometrische Bestimmungsmethode angegeben, die auf Untersuchungen von W. L. Elvidge[4] und R. F. Stuckey[5] beruht; diese fanden, daß Barbiturate im alkalischen Milieu ein charakteristisches Absorptionsband im UV besitzen. Aus den Versuchen der Verff. ergibt sich, daß man Barbiturate im alkalischen Medium durch Extinktionsmessungen im UV erfassen kann, wenn man diese Messungen bei den Wellenlängen der Maxima und Minima vornimmt. Die untenstehende Tabelle gibt die Wellenlängen einiger Barbiturate wieder:

Barbiturat	R_1	R_2	Maximum Å	Minimum Å
Natrium-Luminal .	C_2H_5	C_6H_5	2550	2350
Na-Veronal . . .	C_2H_5	C_2H_5	2550	2330
Ca-Phanodorm . .	C_2H_5	Cyclohexenyl	2550	2350
Na-Evipan	CH_3	Cyclohexenyl $N \cdot CH_3$	2430	2350
Dial	Allyl	Allyl	2550	2350

Bei Versuchen über die Bestimmung von Barbituraten in Körperflüssigkeiten, Geweben und Organen zeigte es sich, daß die von Eiweiß befreiten Lösungen nicht optisch leer waren. So wurden dann die Barbiturate, die bei dem p_H-Wert des Organismus nicht als Salze, sondern in freier Form vorliegen, mit Chloroform ausgeschüttelt und hieraus mit 0,5 n Natronlauge praktisch quantitativ in Salze übergeführt. Es läßt sich noch 1 μg/ml Lösung erfassen, der relative Fehler beträgt $\pm$ 2%. E. Baertich.

[1] Z. Naturforsch. 8b, 582—589 (1953). Max-Planck-Inst. f. Biol., Tübingen.
[2] Chem. Techn. **15**, 167 (1942).
[3] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **292**, 125—137 (1953). T. H. München.
[4] Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **13**, 219 (1940).
[5] Quart. J. Pharmac. Pharmacol. **14**, 217 (1941); **15**, 370 (1942).